M-002672

BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I. G. MURGULESCU O. M. RADOVICI

INTRODUCERE ÎN CHIMIA FIZICĂ

Volumul IV

Electrochimia

192293
B.C.U. - IASI

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
BUCUREȘTI, 1986

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I 17581
BIBLIOTECA F... ...II
...E CHI...
T III 6934

INTRODUCTION TO PHYSICAL CHEMISTRY

VOLUME IV

ELECTROCHEMISTRY

ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

ТОМ IV

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

I 223173
B...
Institutul ... ...c — Iaşi
T. III 302672

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
R 79717, Bucureşti, Calea Victoriei nr. 125

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Politehnic
Biblioteca

CUPRINS

Introducere 9

Partea I

TERMODINAMICA ELECTROCHIMICĂ

Capitolul I. **Soluțiile de electroliți** 19

1. Recapitularea unor proprietăți ale soluțiilor de electroliți . . . 19

Capitolul II. **Disocierea incompletă a electroliților tari** 22

1. Măsurători de solubilități 22
2. Depresiune crioscopică 23
3. Metode spectrofotometrice 24
4. Reacții chimice ion-ion 26

Capitolul III. **Dizolvarea, solvatarea și entropia ionilor** 28
1. Dizolvarea și solvatarea 28
2. Entropia ionilor 30

Capitolul IV. **Celule galvanice și potențiale de electrod** 33

1. Celule galvanice 33
2. Termodinamica celulei galvanice 34
2.1. Variația t e m cu temperatura 35
2.2. Variația t e m cu concentrația 36
2.3. Dependența t e m de presiune 39
3. Celule de concentrație cu transport 39
4. Celule de concentrație fără joncțiune lichidă 45
5. Pilele galvanice, surse electrochimice de energie electrică 48
5.1. Pile primare 51
5.2. Pile secundare (acumulatori) 52
6. Potențiale de electrod 56
6.1. Potențialul absolut de electrod 57
6.2. Determinarea potențialului de electrod. Electrodul standard de hidrogen 60
6.3. Semnul potențialului de electrod 62
6.4. Seria tensiunilor electrochimice 65
6.5. Speciile de electrozi 66
6.6. Potențiale de electrod în electroliți topiți 70
6.7. Potențiale de electrod în medii neapoase 72
7. Potențiale de membrană 73

Capitolul V. **Stratul dublu electric** 79

1. Introducere 79
2. Termodinamica stratului dublu electric 81
2.1. Electrodul ideal polarizabil 81
2.2. Ecuațiile adsorbției la electrodul ideal polarizabil 82
3. Modele structurale ale stratului dublu electric 96

BCU IAȘI UNIVERSITY LIBRARY

3.1. Modelul Helmholtz-Perrin 97
3.2. Modelul Gouy-Chapman al stratului dublu difuz 98
3.3. Modelul lui Stern al stratului dublu electric 105
3.4. Capacitatea diferențială a stratului dublu electric 108
3.5. Valabilitatea teoriei GCS asupra stratului dublu electric . . . 110
4. Stratul dublu compact în lipsa adsorbției specifice 113
5. Stratul dublu compact și adsorbția specifică 114
5.1. Criteriile de determinare a absorbției specifice la electrodul ideal polarizabil 115
5.2. Determinarea cantității de ioni adsorbiți specific 121
5.3. Efectul adsorbției specifice asupra potențialului φ_2 124
6. Modelul structural BDM al stratului dublu compact cu adsorbție specifică 127
7. Absorbția compușilor organici neutri la stratul dublu electric 131
8. Absorbția la interfața mercur-electrolit în soluții neapoase . . . 136
9. Stratul dublu electric la electrozi solizi 136
10. Stratul dublu electric la interfața semiconductor-electrolit . . . 139
10.1. Stratul sarcinii spațiale din semiconductor 139
10.2. Capacitatea diferențială a zonei Garett-Brattain 141
10.3. Stările de suprafață la semiconductori 142
11. Fenomene electrocinetice 143
11.1. Electroosmoza 144
11.2. Potențialul de curgere 146
11.3. Electroforeza 147
11.4. Efectul Dorn 148

Partea a II-a

CINETICA ELECTROCHIMICĂ

Capitolul VI. **Fenomene de transport în electroliți** 149

1. Generalități 149
2. Viscozitatea 149
2.1. Viscozitatea soluțiilor de electroliți 152
3. Difuzia 153
3.1. Relațiile fenomenologice fundamentale ale difuziei 153
3.2. Teoria cinetico-moleculară a difuziei în soluții de electrolit . . 155
4. Transportul ionilor sub influența cîmpului electric 159
4.1. Conductivitatea electrică a electroliților 160
5. Teoria hidrodinamică a conducției electrice. Viteza de migrare și mobilitatea ionilor în cîmp electric 168
6. Teoria cinetică a conducției electrice 171
7. Numere de transport 174
8. Ecuația Arrhenius pentru electroliți slabi 177
9. Dependența de concentrație a conductivității echivalente a electroliților tari 178
9.1. Calculul componentei electroforetice a fluxului 179
9.2. Calculul componentei de relaxare a vitezei 180
9.3. Ecuația Debye-Hückel-Onsager 183
10. Ecuațiile Fuoss-Onsager pentru conductivitate 185
11. Aplicații ale teoriei Debye-Onsager asupra conductivității . . 185
12. Ecuațiile difuziei și ale conducției electrice în soluții de electroliți 187
12.1. Ecuația Einstein asupra difuziei 187
12.2. Determinarea coeficientului fenomenologic B 188
12.3. Ecuația Stokes-Einstein 188
12.4. Ecuația Nernst-Einstein 189
12.5. Ecuația Nernst-Planck 189
12.6. Legea lui Walden 190
13. Conducția anormală a protonilor 190
14. Conductivitatea sărurilor topite 191
15. Conductivitatea electroliților solizi 192
15.1. Conductivitatea corpurilor solide 192

15.2. Mecanismul clasic al conducției la electroliți solizi 193
15.3. Conductori ionici rapizi 194

Capitolul VII. **Cinetica proceselor de electrod** 196

1. Introducere 196
2. Polarizarea și supratensiunea la electrozi 197
3. Supratensiunea de difuzie 200
3.1. Generalități 200
3.2. Difuzia staționară la electrozi 201
3.3. Difuzia nestaționară la electrozi 207
3.4. Difuzia convectivă la electrozi 229
4. Supratensiunea de transfer de sarcină 234
4.1. Generalități 234
4.2. Reacția simplă de transfer de sarcină și supratensiunea asociată acestui proces 235
4.3. Curentul de schimb și constanta de viteză 238
4.4. Curbele de polarizare 240
5. Determinarea parametrilor cinetici ai reacțiilor de transfer rapide 248
5.1. Metoda potențiostatică 249
5.2. Metoda galvanostatică 250
5.3. Metoda curentului alternativ 252
6. Desfășurarea în trepte monoelectronice a reacțiilor de transfer de sarcină și determinarea mecanismului de reacție electrochimică 259
6.1. Generalități 259
6.2. Numărul stoechiometric 260
6.3. Reacții multielectronice 263
6.4. Ordinul de reacție 267
7. Supratensiunea de reacție 270
7.1. Introducere 270
7.2. Reacții chimice omogene determinante de viteză 271
7.3. Reacții chimice heterogene determinante de viteză 275
7.4. Dependența de timp a densității curentului de reacție 278
8. Influența absorbției produșilor intermediari asupra cineticii reacțiilor electrodice 278
8.1. Izoterme pentru adsorbția produșilor intermediari 279
8.2. Ecuațiile cinetice funcție de izoterma Langmuir 283
8.3. Ecuațiile cinetice funcție de izoterma Temkin 284
8.4. Pseudocapacitatea de adsorbție 286
8.5. Electrocataliza 288

Partea a III-a

PROCESE ELECTROCHIMICE SPECIALE

Capitolul VIII. **Electrozi de gaz** 293

1. Electrodul de hidrogen 293
1.1. Reacția de descărcare a hidrogenului 293
1.2. Dependența supratensiunii hidrogenului de factorii fizici . . . 294
1.3. Teoriile privind mecanismul de reacție al descărcării hidrogenului 298
1.4. Stabilirea mecanismului reacției de descărcare a hidrogenului 302
1.5. Reacția de oxidare a hidrogenului molecular 309
2. Electrodul de oxigen 309
2.1. Introducere 309
2.2. Reacția anodică de degajare a oxigenului 311
2.3. Reacția catodică de reducere a oxigenului. 314
3. Reacția electrodului de halogen 322
3.1. Electrodul de clor 322
3.2. Electrozii de brom și iod 329
3.3. Electrodul de fluor 331

BCU IASI CENTRU VECHI LIBRARY

Capitolul IX. Electrodul de metal 332

1. Electrodepunerea metalelor 332
1.1. Structura suprafeţelor cristaline 333
1.2. Mecanismul reacţiei de electrodepunere a ionilor metalici . . 336
1.3. Difuzia de suprafaţă 340
1.4. Influenţa difuziei ionilor în soluţie asupra electrodepunerii metalelor 345
1.5. Cristalografia depunerilor metalice 346
1.6. Electrodepunerea aliajelor 348
1.7. Electrodepunerea pulberilor metalice 352
1.8. Cementarea metalelor 353
2. Dizolvarea anodică a metalelor 354
2.1. Generalităţi 354
2.2. Comportarea anodică a fierului în medii acide şi neutre 358
2.3. Comportarea anodică a fierului în medii alcaline 364
2.4. Dizolvarea anodică a fierului în soluţii de electrolit cu solvenţi neapoşi 366
3. Coroziunea electrochimică a metalelor 367
3.1. Generalităţi 367
3.2. Ecuaţia vitezei procesului de coroziune 370
3.3. Rezistenţa de polarizare 373
3.4. Măsurarea vitezei de coroziune în celule cu doi electrozi 379
3.5. Alte expresii pentru viteza de coroziune 383
3.6. Termodinamica proceselor de coroziune electrochimică. Diagrame Pourbaix 384
4. Pasivitatea metalelor 387
4.1. Generalităţi 387
4.2. Modelele formării filmului de pasivitate 388
4.3. Potenţialul Flade 394
4.4. Pasivitatea metalelor şi aliajelor tehnologice 396
4.5. Stabilitatea şi distrugerea filmelor de pasivitate 397
4.6. Îngroşarea filmelor anodice 399

Capitolul X. Sinteza electroorganică 401

1. Generalităţi 401
2. Factorii care controlează reacţiile electroorganice 403
2.1. Substratul 403
2.2. Sistemul solvent-electrolit suport 403
2.3. Natura materialului electrozilor 403
2.4. Potenţialul de electrod 404
3. Celule şi metode de lucru 404
4. Reacţiile electroorganice 404
4.1. Oxidarea anodică a combustibililor organici 404
4.2. Reacţii de conversie electrochimică 406
4.3. Reacţii de substituţie electrochimică 408
4.4. Reacţii de cuplare electrochimică 409
4.5. Compuşi organometalici 412

Abstract 415

Резюме 416

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

INTRODUCERE

Inst. Politehnic Iaşi
BIBLIOTECA
Filiala Chimie

Biblioteca de Chimie

1. RECAPITULAREA UNOR NOŢIUNI FUNDAMENTALE

Din punctul de vedere al conductibilităţii electrice, corpurile materiale se împart în conductori şi izolatori sau dielectrici. Aceştia din urmă nu se lasă străbătuţi de curentul electric. Aşa se comportă sticla, mica, porţelanul, unii polimeri, apa şi numeroase lichide şi cristale organice.

Conductorii, dimpotrivă, lasă să treacă curentul electric — conduc curentul, sînt conductibili. Într-o primă clasificare conductorii pot fi împărţiţi în două mari clase. Conductorii din clasa I sînt reprezentaţi prin metale, aliaje şi combinaţii intermetalice, grafit; conductorii din clasa a II-a sînt reprezentaţi prin sărurile topite şi soluţiile apoase, în primul rînd ale acizilor, bazelor şi sărurilor minerale sau soluţiile acestora în amoniac, amine lichide sau alte lichide organice.

Conductibilitatea conductorilor de clasa I, numită de asemenea conductibilitate metalică, este de natură electronică şi se datorează unui flux de electroni prin conductor. În conductorii de clasa a II-a, numiţi frecvent electroliţi, conductibilitatea, denumită de asemenea electrolitică, este de natură ionică şi se leagă de migrarea ionilor prin electrolit.

Conductibilitatea metalică este mult mai mare decît cea electrolitică. În afară de valoarea conductibilităţii, conductorii metalici se deosebesc de electroliţi prin dependenţa de temperatură a conductibilităţii lor. La conductorii metalici, conductibilitatea scade cu creşterea temperaturii pe cînd, la electroliţi, dimpotrivă, conductibilitatea creşte, de regulă, odată cu temperatura.

Un număr de solide au o conductibilitate electronică foarte redusă la temperaturi joase, care însă creşte cu temperatura. Ele formează o clasă aparte a aşa-numiţilor semiconductori [1].

Dintre semiconductorii mai cunoscuţi menţionăm :

Elemente monoatomice : Si, Ge, Te.

Halogenuri : AgI, CuI.

Oxizi : CuO, ZnO, BaO, CoO, NiO, FeO, WO_2, UO_2, Cr_2O_3, Fe_2O_3, Fe_3O_4.

Sulfuri şi seleniuri : PbS, Ag_2S, CdS, Ag_2Se, PbS_2.

Această clasă este mai puţin unitară decît primele două.

---

[1] Pentru împărţirea semiconductorilor în intrinseci şi extrinseci, precum şi pentru mecanismul conductibilităţii în semiconductori, vezi vol. II, 1, cap. XXII, p. 541; cap. XXIII, p. 593 şi XXV, p. 648.

Deosebirile de comportare a corpurilor la aplicarea curentului electric sînt datorate în ultima analiză deosebirilor în legătură chimică care le caracterizează. Astfel, în conductorii metalici, electronii de valență aparțin la mai mulți atomi dar spre deosebire de combinațiile homeopolare, electronii de legătură nu sînt localizați ci se pot mișca relativ liberi, ceea ce caracterizează legătura metalică [2].

În electroliți, legătura ionică sau polară [3] este mijlocită de interacțiile electrostatice dintre ioni. În cîmpul electric ionii pot migra independent și trecerea curentului este legată de un transport de materie.

La conductibilitatea semiconductorilor participă, pe lîngă electroni, defectele de rețea [4]. Ionii pot migra prin interstițiile sau golurile din rețeaua cristalină.

Între conductorii metalici și ionici, ca forme extreme, pot exista forme intermediare. Astfel, combinațiile intermetalice dintre metalele nenobile, cum sînt metalele alcaline și alcalino-pămîntoase (cu deosebire Mg) cu Sn, Sb, Pb, Bi, cu electronegativități foarte diferite, formează trecerea de la conductori metalici la electroliți. Aceste forme intermediare prezintă conductibilitate electronică redusă. Forme de tranziție par a exista și între legătura metalică și legătura nepolară din unii semiconductori ca : Ga, In, Se, Te ...

Grație existenței formelor de tranziție dintre diferitele legături, unii conductori metalici, cum sînt unele aliaje, prezintă pe lîngă conductibilitate electronică și conductibilitate ionică. Tot astfel, rețelele ionice ale unor semiconductori pot prezenta și conductibilitate electronică. Spre exemplu, PbS, impură, prezintă conductibilitate electronică ca un conductor metalic, pe cînd în PbS curată de compoziție riguros stoechiometrică, conductibilitatea scade la valori foarte mici, comparabile cu ale conductibilității ionice.

La temperatura și presiunea obișnuită, gazele nu sînt conductori. La temperaturi ridicate și prin ciocniri între moleculele gazului și electroni se formează ioni gazoși, ceea ce poate transforma gazul într-un excelent conductor electric.

Într-o lucrare de electrochimie atenția se concentrează asupra studiului electroliților și într-o măsură mică asupra semiconductorilor. Nu vor fi considerați conductorii metalici, ale căror însușiri au fost tratate în altă parte [5].

2. LEGEA LUI OHM

Tensiunea electrică U aplicată la extremitățile unui conductor metalic este proporțională cu intensitatea curentului care trece prin conductor, adică :

$$U = RI \tag{1}$$

Constanta de proporționalitate R, egală în valoare cu raportul constant U/I, formează rezistența conductorului. Relația (1) constituie expresia legii lui Ohm. Conform acestei relații unitatea pentru rezistența electrică

---

[2] Vol. I, cap. XII, p. 229 ; cap. XXV, p. 496.
[3] Vol. I, cap. XII, p. 191.
[4] Vol. II, cap. XXV, p. 648.
[5] Vol. II, 1, cap. XXII, p. 487 ; cap. XXV, p. 668.

R depinde de alegerea unităților pentru intensitatea curentului și tensiunea electrică. Se utilizează de regulă unitățile absolute determinate din sistemul electromagnetic CGS. În acest sistem, unitatea de intensitate este intensitatea care străbătînd un arc de cerc de 1 cm lungime și 1 mm rază, exercită, în centrul cercului, o forță de 1 dină asupra unității de pol magnetic. Amperul absolut este egal cu 1/10 din această unitate. Căderea unității de sarcină de-a lungul unității de tensiune furnizează un lucru de 1 erg. Voltul absolut este de 10^8 ori mai mare decît această unitate. Măsurînd U în volți absoluți și I în coulombi absoluți $\cdot s^{-1}$, rezultă R în ohmi absoluți.

Pe lîngă unitățile electrice absolute, se utilizează frecvent așa-numitele unități internaționale. Au avantajul că pot fi ușor reproduse și utilizate în practică. Amperul internațional este definit electrolitic prin intensitatea curentului care depune la catodul unui coulometru 1,118 mg argint într-o secundă. Voltul internațional este definit prin forța electromotoare a elementului normal Weston, pentru care se acceptă 1,01830 volți. Ohmul Internațional este rezistența unei coloane de mercur cu secțiunea de 1 mm^2, lungimea de 106,300 cm și masa de 14,4521 g la temperatura de topire a gheții sub presiunea de 1 atm.

În tabelul 1 sînt dați factorii de conversiune a unităților internaționale în unități absolute.

TABELUL 1

Legătura dintre unitățile electrice absolute și internaționale.

Mărimea	Unități absolute	Unități internaționale	Unități electromagnetice CGS	Unități electrostatice CGS
Sarcina electrică	1 Coulomb	1,00007	10^{-1}	$2,9979 \cdot 10^9$
Intensitatea curentului	1 Ampère	1,00007	10^{-1}	$2,9979 \cdot 10^9$
Tensiunea electrică	1 Volt	0,99966	10^8	$3,3356 \cdot 10^{-3}$
Rezistența electrică	1 Ohm	0,99951	10^9	$1,11263 \cdot 10^{-12}$
Capacitatea electrică	1 Farad	1,00050	10^{-9}	$8,9877 \cdot 10^{11}$
Energia	1 Joule	0,99984	10^7	10^7

Pentru un conductor omogen, rezistența R, în unități absolute, este proporțională cu lungimea η a acestuia și invers proporțională cu secțiunea sa q:

$$R = \rho\eta/q$$

Constanta de proporționalitate ρ, numită rezistență specifică a conductorului, reprezintă rezistența unui conductor de 1 cm lungime și 1 cm^2 secțiune. Se măsoară în ohm $\cdot$ cm.

Valoarea inversă $1/\rho$ se numește conductibilitate specifică a conductorului. Ea are dimensiunea $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ și este egală cu $(1/R)(\eta/q)$.

Legea lui Ohm, ca și consecințele sale se aplică și la electroliți. La măsurătorile în electroliți trebuie să se țină seamă de faptul că trecerea

curentului produce schimbări în electrolit fie în concentrația sa, fie apariția tensiunii de polarizare la electrozi, ceea ce poate falsifica rezultatele. Pentru a evita asemenea surse de erori, se lucrează cu impulsuri scurte de curent sau, mai avantajos (după Kohlrausch), în curent alternativ, metodă prin care aceste erori pot fi mult reduse.

Pentru a trece curentul electric printr-un electrolit lichid, se introduc, în interiorul acestuia doi electrozi (de cele mai multe ori două plăci metalice separate), care se leagă la polii unei surse de curent. Electrodul în contact cu polul pozitiv constituie anodul, iar celălalt, catodul.

3. OBIECTUL ELECTROCHIMIEI

Electrochimia are ca obiect studiul cantitativ al fenomenelor ce însoțesc trecerea curentului prin electroliți, precum și al producerii curentului electric prin acțiunea electroliților. Fenomenele care însoțesc trecerea curentului prin electroliți pot fi fizice, cum este migrarea ionilor spre cei doi electrozi, sau chimice, cum este descompunerea electrolitului prin electroliză, spre exemplu a clorurii de sodiu în clor și sodiu. Obișnuit, cele două grupe de fenomene sînt strîns legate între ele. Spre exemplu, odată cu electroliza are loc un transport de ioni în sînul electrolitului, care migrează simultan spre cei doi electrozi : cationii spre catod, anionii spre anod.

Producerea curentului electric are loc în așa-numitele pile sau elemente galvanice. În elementul Daniell, spre exemplu, curentul electric rezultă din reacția chimică :

$$Zn(s) + Cu^{++} \rightleftarrows Zn^{++} + Cu(s)$$

Dacă am considera numai procesele chimice produse de curentul electric și producerea curentului în pile galvanice, am putea defini obiectul electrochimiei ca studiu al relațiilor cantitative dintre curentul electric și reacțiile chimice care-l însoțesc. Obiectul electrochimiei este, în realitate, cu mult mai larg și așa cum s-a afirmat în definiția dată mai înainte acestui obiect, ea cuprinde totalitatea fenomenelor fizice și chimice — a fenomenelor electrochimice — prezente la interacția dintre curentul electric și electrozi.

Ca și fenomenele chimice, fenomenele electrochimice pot fi privite fie în desfășurarea lor, fie la terminarea proceselor electrochimice, la instituirea echilibrului electrochimic. Primul mod de abordare a electrochimiei îl constituie cinetica electrochimică, unul din principalele domenii din electrochimie; cu studiul echilibrului electrochimic se ocupă termodinamica electrochimică, al doilea domeniu principal din această disciplină.

În termodinamica electrochimică care formează prima parte din lucrarea de față, urmează să tratăm : termodinamica soluțiilor de electroliți; potențiale de echilibru, ale ionilor metalici și de reducere; potențiale de difuzie; potențiale de membrană; stratul dublu electric și electrocapilaritatea.

În cinetica electrochimică, vor fi tratate următoarele fenomene : difuzia ionilor în electroliți; viscozitatea electroliților; conductibilitatea electroliților; polarizarea electrochimică, supratensiunea, mecanismul și viteza proceselor de electrod.

Electrochimia își găsește numeroase aplicații practice industriale. În consecință, în ultima parte vom arunca o privire și asupra aplicațiilor electrochimiei la electroliza și purificarea metalelor, la studiul și combaterea coroziunii metalice și în sinteza electrochimică. La locuri potrivite vor fi prezentate pe scurt și metodele electrochimice de analiză chimică.

Înainte de a trece la înfăptuirea programului schițat, vom recapitula legile electrolizei enunțate de Faraday, încă din prima jumătate a secolului al XIX-lea.

4. LEGEA LUI FARADAY[6]

Legile lui Faraday exprimă relația dintre cantitatea de electricitate utilizată în electroliză și cantitatea de substanță transformată chimic. Verificarea legilor este deosebit de accesibilă la electroliza electroliților simpli cum sînt H_2SO_4, $CuSO_4$, $AgNO_3$...

Conform primei legi, cantitatea produșilor de descompunere electrolitică este proporțională cu cantitatea de electricitate aplicată. Pentru fundamentarea acestei legi, Faraday s-a folosit de electroliza unei soluții

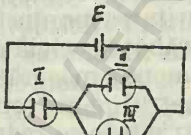


Fig. 1. — Descrierea legilor lui Faraday.

apoase diluate de H_2SO_4, în vasele de electroliză I, II și III, dintre care II și III sînt legate în paralel și la rîndul lor în serie cu I (fig. 1). La trecerea curentului se degajă hidrogen și oxigen, gaze care sînt prinse separat și al căror volum este măsurat, în aceleași condiții de presiune și temperatură. Experiența arată că în vasul I se strînge un volum de gaz egal cu suma volumelor din vasele II și III. Rezultatul este independent de tensiunea aplicată, dacă aceasta este suficientă pentru electroliză, de dimensiunile electrozilor, de densitatea de curent și de concentrația soluției de acid sulfuric.

După legea a II-a a lui Faraday, greutățile depuse de aceeași cantitate de electricitate din diferite substanțe stau în aceleași rapoarte ca și echivalenții lor chimici. Astfel, aceeași cantitate de electricitate depune o cantitate de două ori mai mare din soluția unei sări cuproase decît din soluția unei sări cuprice. Faraday a verificat legea trecînd același curent electric succesiv printr-o soluție de H_2S și de $PbCl_2$ topită. Raportul dintre cantitățile de H_2 și Pb separate la catod s-a dovedit egal cu raportul dintre greutățile lor echivalente.

Legile lui Faraday pot fi cuprinse în relația :

$$Q = F\,G/A \qquad (2)$$

în care Q este cantitatea de electricitate care trece prin electrolit, G este greutatea electrolitului depus la un electrod, iar A greutatea echivalentă a acestuia. Constanta de proporționalitate F devine egală cu Q cînd greutatea G devine egală cu A; F reprezintă cantitatea de electricitate necesară

[6] Vol. I, cap. II, p. 48.

pentru a depune un echivalent dintr-un electrolit și se numește echivalent electrochimic sau Faraday, în cinstea marelui savant englez care a formulat legile electrolizei. Valoarea sa se poate ușor determina știind că un Coulomb internațional depune 1,11800 mg argint. Atunci pentru a depune 107,88 g argint, care reprezintă un echivalent gram din acest element, sînt necesari :

$$107{,}88/0{,}001118 = 96\,494 \text{ coulombi}$$

Adesea această cifră se rotunjește la 96 500 coulombi.

Deoarece un echivalent-gram dintr-un electrolit monovalent conține $6{,}022 \cdot 10^{23}$ cationi și tot atîția anioni, sarcina electrică e transportată de un ion devine :

$$e = 96\,494/6{,}022 \cdot 10^{23} = 1{,}6024 \cdot 10^{-13} \text{ coulombi} = 4{,}803 \cdot 10^{-10} \text{ ue s.}$$

Este sarcina electrică elementară a unui electron, a cărei valoare concordă perfect cu cea determinată de Millikan [7].

În absența oricăror fenomene secundare care pot falsifica procesul de electroliză, legile lui Faraday sînt foarte exacte și pot fi aplicate pentru a deduce din cantitatea produșilor depuși la electrozi, cantitatea de electricitate care a străbătut celula de electroliză. Aparatele cu ajutorul cărora se efectuează asemenea măsurători se numesc coulometre. Faraday însuși a introdus coulometrul cu gaz tenant (amestec de H_2 și O_2) în care măsurarea cantității de electricitate se reduce la măsurarea volumelor de gaz rezultat din electroliză.

O întrebuințare mai frecventă a găsit coulometrul de argint în care se măsoară cantitatea de argint depusă la catod în urma electrolizei soluției unei sări de argint (obișnuit nitrat), utilizînd un anod de argint prin a cărei dizolvare se menține o concentrație constantă a cationilor de argint. Coulometrul de argint servește la definirea coulombului internațional, așa cum s-a arătat mai înainte.

În practică se întrebuințează coulometrul de cupru în care se măsoară cantitatea de cupru depus prin electroliza soluției unei sări de cupru (de preferință sulfat). Din cauza reacției $Cu + Cu^{+2} = 2\,Cu^{+}$, care poate avea loc odată cu reacția de electroliză, apare riscul de a găsi la catod o cantitate mai mică de cupru decît aceea care ar corespunde consumului real de electricitate.

În tehnică se utilizează coulometrul cu mercur în care cantitatea de electricitate este raportată la volumul de mercur depus la catod.

5. DIN ISTORICUL ELECTROCHIMIEI

Studiul efectelor trecerii curentului electric prin electroliți, începe odată cu secolul al XIX-lea, în urma cunoscutei descoperiri a lui Galvani [8] și după ce Volta [9] inventează pila galvanică. Cel care a pus în valoare pentru prima dată invenția lui Volta a fost tînărul chimist Humphry Davy

[7] Vol. I, cap. III, p. 66.
[8] L. Galvani, „De viribus electricitatis in motu musculari". De Bonomiensi Scientiarum et Artium Instituto atque Academia Commentare Bologna, 7, 363 (1791).
[9] A. Volta, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, 90, 403 (1800).

(1778—1829) care, utilizînd o sursă de curent formată din 250 plăci de cupru şi zinc, a putut efectua în 1807 electroliza hidroxidului de potasiu şi obţine ca produs de electroliză potasiul [10]. În acelaşi an Davy obţine sodiul prin electroliza hidroxidului de sodiu. Prin electroliza oxizilor metalelor alcalino-pămîntoase umezite cu apă şi în prezenţa mercurului şi oxidului de mercur, Davy obţine, un an mai tîrziu, amalgamele de Ca, Sr, Br, din care, prin îndepărtarea mercurului, obţine cele 3 metale libere.

Litiul a fost obţinut mult mai tîrziu, în 1855, de către Bunsen şi Mathiesen, prin electroliza clorurii de litiu topită.

În acelaşi timp, în 1820, Berzelius face prima încercare de a explica descompunerea corpurilor prin electroliză. El presupune că unii atomi poartă sarcini electrice pozitive iar alţii, sarcini negative. Electricităţile de semn contrar se neutralizează atunci cînd atomii se combină, cu producere de căldură şi uneori de lumină.

În încheierea acestei prime perioade din istoria electrochimiei să menţionăm prima teorie despre mecanismul electrolizei, datorată lui Grothus [11]. El admite că în urma atracţiilor şi repulsiilor exercitate de electrozi, elementele electrolitului, considerate ca purtătoare de sarcini electrice, se dispun în şiruri în care atomii pozitivi alternează cu cei negativi. Atomii pozitivi şi negativi, care se află la capetele şirurilor, se descarcă simultan din cauza atracţiilor exercitate de electrozi şi se depun sau apar ca gaze libere. Rămîn astfel atomi pozitivi în imediata vecinătate a anodului şi atomi negativi în apropierea catodului. Aceşti atomi sînt respinşi de electrozi şi îşi schimbă reciproc poziţiile cu atomi încărcaţi cu electricitate contrară din spatele lor. În felul acesta, starea anterioară este stabilită, un al doilea proces de depunere se produce şi aşa mai departe.

După 1830, începe a doua perioadă în istoria electrochimiei, odată cu formularea legilor electrolizei, de către Faraday [12], legi pe care le-am expus mai sus. Abaterile aparente de la legile electrolizei au fost explicate de Daniell prin fenomenele secundare care însoţesc procesul principal de descompunere electrolitică. Spre anul 1839 Daniell a observat un alt fenomen important : variaţia concentraţiei electrolitului în vecinătatea electrozilor. Fenomenul a fost explicat de Hittorf [13] şi raportat la diferenţa vitezei de mişcare a ionilor. El a introdus noţiunea de numere de transport ale unui electrolit pentru a căror determinare a iniţiat şi realizat un vast program experimental.

Măsurarea conductibilităţii electrice a electroliţilor ridică mari dificultăţi experimentale pe care Kohlrausch le-a putut învinge introducînd în măsurători curent alternativ [14]. În urma determinării unui mare număr de electroliţi Kohlrausch a putut enunţa legea independenţei migrării ionilor, conform căreia conductibilitatea moleculară a unui electrolit se compune aditiv, la diluţii mari, din suma conductibilităţilor ionilor constituenţi. Cu lucrările lui Kohlrausch se încheie a doua perioadă din istoria electrochimiei.

---

[10] A. S. Banciu, „Din istoria descoperirii elementelor chimice", Bucureşti, 1981, p. 132—138.

[11] C. J. D. von Grothus, *Ann. Chem.*, 58, 34 (1806).

[12] M. Faraday, „Experimental Researches in Electricity" III, Paragraf 371 1838.

[13] W. Hittorf, *Ann. Phys.* (2), 89, 177 (1853); 98, 1 (1856); 106, 337, 513 (1859); Ostwalds Klass., 21 şi 22, Leipzig (1891).

[14] F. Kohlrausch, W. A. Nippoldt, *Ann. Phys.* (2), 33, 280, 370 (1869). F. Kohlrausch, M. Holborn, „Das Leitvermogen der Elektrolyte" Leipzig, 1898, a doua ediţie în 1916.

După formularea principiului conservării energiei de către Robert Meyer (1842), Helmholtz a stabilit în 1847 că energia electrică este egală cu produsul dintre diferența de potențial și cantitatea de electricitate care trece prin conductor. Cîțiva ani mai tîrziu (în 1891), William Thomson enunța regula după care energia electrică debitată de o pilă galvanică urma să fie egală cu căldura de reacție a procesului chimic care stă la baza funcționării pilei. Regula s-a dovedit perfect aplicabilă la elementul Daniell dar alte elemente prezentau abateri importante de la această regulă. În enunțul regulii se făcuse apel numai la principiul conservării energiei. În realitate, rezultate corecte au putut fi obținute numai aplicînd pilelor galvanice și principiul al doilea al termodinamicii : energia electrică furnizată de pile reprezintă energia liberă de reacție εF, care diferă de căldura de reacție ΔH, potrivit relației care pentru un echivalent-gram devine :

$$F = \Delta H + FT\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_P \qquad (3)$$

cunoscută ca formulă a lui Gibbs—Helmholtz [15], în care ε este diferența de potențial din pilă, iar F echivalentul electrochimic.

Tot din această perioadă, a abordării teoriei pilelor galvanice, datează și teoria lui Nernst [16] privind potențialul de electrod. În cadrul acestei teorii, Nernst a introdus noțiunea intuitivă de tensiune electrostatică de dizolvare a unei substanțe asupra căreia vom mai reveni în lucrarea de față.

Un moment important pentru dezvoltarea electrochimiei îl constituie teoria lui Arrhenius [17] a ionilor liberi în soluțiile de electroliți. Teoria lui Arrhenius, asupra căreia vom mai reveni, redă cu succes principalele însușiri ale soluțiilor de electroliți.

Spre sfîrșitul secolului al XIX-lea se obținuseră multe și importante rezultate în studiul fenomenelor electrochimice, pentru a se putea detașa din chimia fizică, ca disciplină autonomă, electrochimia. Este prima ramură a chimiei fizice care pornește pe acest drum. Evenimentul este marcat prin înființarea Societății Germane de Electrochimie, la 21 aprilie 1894, la Kassel. Principala inițiativă pentru înființarea societății a revenit lui Ostwald Wilke, Nernst și Max Le Blanc. Ostwald a fost ales președinte. Ca organ de publicitate, noua societate a utilizat la început revista *Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie*, care din octombrie 1894 s-a divizat în două părți, una pentru electrotehnică iar cealaltă devenind *Zeitschrift der elektrochemischen Gesellschaft* iar mai tîrziu Zeitschrift für Elektrochemie. La adunarea generală a societății, ținută la Nürnberg în 1902, s-a hotărît transformarea revistei în *Deutsche Bunsen gesellschaft für angewandte physikalische Chemie*, titlu pe care îl deține și în prezent.

La 3 aprilie 1902, un grup de 52 de chimiști s-au întrunit la Filadelfia, pentru a pune bazele Societății Americane de Electrochimie, alegîndu-și ca președinte pe J. W. Richards. Ulterior, numele societății a fost schimbat în Societatea de Electrochimie, pe care-l poartă și în prezent. Societatea editează periodice : *Journal of the Electrochemical Society*, care apare lunar și *Electrochemical Technologie*, cu apariție din două în două luni.

---

[15] J. W. Gibbs, *Trans. Connecticut Acad.*, 3 (1875—1978); H. von Helmholtz, *Berliner Sitz.-Ber.*, Februar (1882).

[16] W. Nernst, *Z. phys. Chem.*, 2, 613 (1888); 4, 129 (1889).

[17] S. Arrhenius, *Z. phys. Chem.*, 1, 631 (1887).

În 1933 s-a constituit Societatea de Electrochimie din Japonia care dispune de două publicații : *Denki Kagaku* (*Journal of Electrochemical Society of Japan*), în limba japoneză și *Journal of the Electrochemical Society of Japan*, în limba engleză.

Treizeci de electrochimiști, din cîteva țări europene, întruniți la Bruxelles în 1949, au înființat așa-numitul Comitet Internațional de Termodinamică și Cinetică Electrochimică, CITCE. Din 1960, începe apariția revistei *Electrochimica Acta* în care CITCE publică lucrările reuniunilor sale anuale, ținute în diferite orașe din Europa și din alte continente. Primul președinte al comitetului a fost P. Van Rysselberghe (SUA) iar M. Pourbaix, primul său secretar general. Din anul 1972 s-a hotărît transformarea sa în Societatea Internațională de Electrochimie (ISE). Revistele *Electrochimica Acta* și *Corrosion Science* au devenit publicații ale noii societăți.

Din 1965, se editează în U.R.S.S. revista *Electrokhimia* în care apar lucrări atît de electrochimie teoretică cît și aplicată.

În secolul al XX-lea, electrochimia intră pe drumul unor mari progrese în toate domeniile sale, constituind ultima perioadă din dezvoltarea acestei discipline. Astfel, este completată teoria ionilor liberi din soluțiile de electroliți, în urma introducerii noțiunii de activitate [18], prin cuprinderea teoretică a comportării electroliților tari de Debye și Huckel [19] Gronwall, La Mer și K. Sandved [20], Bjerrum [21] și alții.

De o atenție deosebită s-a bucurat studiul structurii stratului dublu electric care se formează la interfața electrod/electrolit. Progresele realizate sînt legate de numele a mai multor cercetători : Gouy și Chapman [22], Stern [23], Grahame [24], Frumkin [25], Erdey-Gruz [26], Bockris [27] și alții.

Progrese mari a făcut în această ultimă perioadă cercetarea fenomenelor cinetice de transport în soluțiile de electroliți dar mai ales cinetica proceselor de electrod ; supratensiunea și polarizarea electrodelor. Pentru urmărirea proceselor rapide de electrod s-a făcut apel la metode nestaționare de studiu : metoda galvanostatică și potențiostatică.

Dintre numele care ilustrează bogata bibliografie a domeniului menționăm cîteva : Nernst [28], Tafel [29], Volmer [30], Vetter [31], Gerischer [32], Piontelli [33], Levici [34], Vielstich [35], Delahay [36] și alții.

---

[18] G. N. Lewis, *Proc. Am. Acad.*, 37, 45 (1901) 43, 259 (1907).
[19] P. Debye, E. Hückel, *Phys. Z.*, 24, 185, 305, 334 (1923) ; 25, 27 (1924).
[20] T. H. Gronwall, V. K. La Mer, K. Sandved, *Phys. Z.*, 29, 358 (1925) ; *J. Phys. Chem.* 35, 2245 (1931).
[21] N. Bjerrum, *Z. Elektrochem* ; 24, 321 (1918) ; *Z. Anorg. Chem.*, 109, 275 (1920) *Ergeb. Naturwiss.*, 5, 125 (1926) ; Vezi și W. G. Hamer, „The Structure of Electrolytic Solutions", New York, London, 1959.
[22] G. Gouy, *J. Physique*, 4, 9, 457 (1910) ; D. L. Chapman, *Phil. Mag.*, 25, 475 (1913).
[23] O. Stern, *Z. Elecktrochem.*, 30, 508 (1924).
[24] D. C. Grahame, *Z. Elektrochem.*, 50, 773 (1955).
[25] A. Frumkin, *Z. phys. Chem.*, 103, 55 (1923) ; *Ergeb. exakt. Naturviss*, 7, 235 (1928).
[26] T. Erdey-Gruz, T. Szarvas, *Z. phys. Chem.*, (A) 177, 277 (1936).
[27] J. O'M Bockris, B.E. Conway, „Modern Aspects of Electrochemistry", London, 1954.
[28] W. Nernst, *Z. phys. Chem.*, 47, 52 (1904).
[29] J. Tafel, *Z. phys. Chem.*, 50, 641 (1905).
[30] T. Erdey-Gruz, M. Volmer, *Z. phys. Chem.*, 150 A, 203 (1930) ; 157, 165 (1931).
[31] K. J. Vetter, *Z. phys. Chem.*, 194, 199, 284 (1950) ; *Z. Elektrochem.*, 56, 797 (1952).
[32] H. Gerischer, *Z. Elektrochem.*, 54, 362 (1950) ; 55, 121 (1951).
[33] R. Piontelli și colab., *Z. Elektrochem.*, 56, 86 (1952) ; 58, 54 (1954) ; 59, 64, 778 (1955).
[34] B. Levici, *Acta physikokhim. URSS*, 17, 257 (1942).
[35] V. Vielstich, *Z. Elektrochem.*, 57, 646 (1953).
[36] P. Delahay, „New Instrumental Methods in Electrochemistry", New York, London, 1954.

Dar electrochimia și-a găsit numeroase aplicații practice industriale, cum sînt obținerea și purificarea metalelor prin electroliză, combaterea electrochimică a coroziunii metalelor, sinteza electrochimică organică. În ultimul timp se dezvoltă cu succes bioelectrochimia.

În dezvoltarea electrochimiei, un rol determinant revine cercetărilor electrochimiei soluțiilor apoase de electroliți. Paralel cu aceasta s-a dezvoltat, dar într-o mai mică măsură, electrochimia soluțiilor neapoase în care ca solvenți servesc atît substanțe anorganice ca HF anhidru, amoniacul... cît și substanțe organice și îndeosebi alcooli și amestecurile lor binare cu apa.

Un mare avînt a luat în ultimele decenii studiul lichidelor ionice (al sărurilor topite) și electrochimiei acestora [37]. Domeniul electrochimiei este în continuă dezvoltare, ceea ce asigură acestei științe un viitor de importante realizări.

[37] Yu. K. Delimarskiy, „Elektrokhimya Rasplavlenik Soley, „Naukova Dumka, Kiev, 1965.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Partea I

TERMODINAMICA ELECTROCHIMICĂ

Capitolul I

SOLUȚIILE DE ELECTROLIȚI

Principalele proprietăți ale soluțiilor de electroliți au fost descrise în volumele anterioare [1]. Aici urmează scurte recapitulări ale descrierilor anterioare.

1. RECAPITULAREA UNOR PROPRIETĂȚI ALE SOLUȚIILOR DE ELECTROLIȚI

Electroliții se împart în electroliți tari și electroliți slabi. În soluțiile lor apoase, primii, reprezentați prin acizi, baze și sărurile minerale, sînt profund disociați în ioni. În aceleași condiții, electroliții slabi suferă o disociere parțială, foarte redusă. Așa se comportă acizii și bazele organice. Disocierea unui electrolit slab AC (cum este acidul acetic) este un fenomen de echilibru :

$$AC \rightleftarrows A^- + C^+ \qquad (I)$$

supus legii acțiunii maselor :

$$[A^-]\,[C^+]/[AC] = K \qquad (I.1,1)$$

în care, cantitățile dintre paranteze reprezintă concentrațiile molare ale ionilor corespunzători și moleculelor nedisociate, iar K este constanta de disociere electrolitică. Definind gradul de disociere al electrolitului α prin raportul dintre numărul moleculelor disociate m și inițial dizolvate c :

$$\alpha = m/c$$

atunci, $[A^-] = [C^+] = \alpha c$, $[AC] = c - \alpha c$ și ecuația de echilibru (I.1,1) devine :

$$\alpha^2 c/(1 - \alpha) = K \qquad (I.1,2)$$

În cazul unui electrolit complex de forma A_nC_m care s-ar disocia după schema :

$$A_nC_m \rightleftarrows nA^- + mC^+$$

ecuația de echilibru ia forma :

$$[A^-]^n[C^+]^m/[A_nC_m] = K \qquad (I.1,3)$$

[1] Vol. II, cap. XV și X, p. 938—978; Vol. III, cap. XXIV și XXV.

BCUIAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Introducînd gradul de disociere α, se obține :

$$n^n m^m \alpha^{n+m} / (1 - \alpha c) = c^{n+m-1} \qquad \text{(I.1,4)}$$

Pentru o soluție de concentrație molară, $c = 1$ și rezultatul ia forma simplă :

$$n^n m^m \alpha^{(m+n)} / (1 - \alpha) = K \qquad \text{(I.1,5)}$$

Ecuațiile (I.1,2), (I.1,4) și (I.1,5) constituie expresii ale legii diluției, a lui Ostwald.

Soluțiile electroliților tari nu urmează legea echilibrului chimic și nu verifică legea diluției. În istoria teoriei soluțiilor, fenomenul este cunoscut sub numele de anomalie a electroliților tari. Noyes[2] și Bjerrum[3] au dedus, din proprietățile optice ale electroliților tari, că în soluțiile acestora nu există un echilibru chimic între ioni și moleculele nedisociate : electroliții tari sînt practic total disociați în ioni. Într-o tratare exactă a echilibrului chimic, concentrațiile urmează să fie înlocuite prin activități. Considerînd un electrolit binar care se disociază după schema (I), se poate scrie :

$$a_+ a_- / a_2 = K \qquad \text{(I.1,6)}$$

unde a_+, a_- sînt activitățile cationului și anionului iar a_2, activitatea moleculelor nedisociate. În cazul electroliților tari, concentrația și activitatea moleculelor nedisociate sînt necunoscute. Lewis a propus să se aleagă ca stare normală a părții nedisociate de electrolit, starea pentru care $K = 1$. Atunci :

$$a_+ a_- = a_2 \qquad \text{(I.1,7)}$$

Activitatea a_2 reprezintă în acest caz, activitatea electrolitului. Cum activitățile individuale $a_+ a_-$ nu sînt accesibile determinării experimentale directe, se înlocuiesc prin activitatea medie a_+, definită prin relația :

$$a_+ = (a_+ a_-)^{1/2} = a_2^{1/2} \qquad \text{(I.1,8)}$$

Legătura dintre activitățile $a_+ a_-$ și concentrațiile ionilor c_+, c_- este dată de relațiile :

$$a_+ = f_+ c_+, \quad a_- = f_- c_- \qquad \text{(I.1,9)}$$

$$a_\pm = (f_+ f_-)^{1/2} (c_+ c_-)^{1/2} = f_\pm c_\pm \qquad \text{(I.1,10)}$$

Mărimea $f_\pm$ astfel definită reprezintă coeficientul mediu de activitate al electrolitului binar considerat.

Cînd electrolitul se disociază în ν_+ catoni și ν_- anioni, după schema :

$$C \rightleftarrows \nu_+ C^+ + \nu_- C^-$$

activității medii îi revine expresia :

$$a_\pm = (a_+ a_-)^{1/\nu_+ + \nu_-} = a^{1/\nu} \qquad \text{(I.1,11)}$$

în care $\nu = \nu_+ + \nu_-$. Coeficientul mediu de activitate $f_\pm$ devine la rîndul său :

$$f_+ = (f_+ f_-) \qquad \text{I(.1,12)}$$

---

[2] A. A. Noyes, *Z. phys. Chem.* **5**, 634 (1904); **70**, 335 (1910).

[3] N. Bjerrum, *D. Kgl. Danske Viedensk. Selsk. Skrifter*, **20**, 577 (1908); *Z. Elektrochem.*, **24**, 321 (1918).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece $c_+ = f_+c$, $c_- = f_-c_-$, ecuațiile precedente pot fi scrise astfel :

$$a_\pm = f_\pm c_\pm = (f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-})^{1/\nu} (c_+^{\nu_+} c_-^{\nu_-})^{1/\nu} \qquad \text{(I.1,13)}$$

Coeficienții de activitate definiți prin relația :

$$a_i = f_i x_i \qquad \text{(I.1,14)}$$

în care x_i este fracția molară a ionului i, se numesc coeficienți raționali de activitate. Practic se utilizează însă coeficienții de activitate f_+ și f_-, cînd concentrațiile soluției se exprimă în molalitățile m_2 (moli/1000 g solvent) sau în concentrații volumetrice c_2 (moli/l de soluție). Activitatea fiind independentă de expresia concentrațiilor, rezultă condiția :

$$a_2 = f_x x_2 = f_m m_2 = f_c c_2 \qquad \text{(I.1,15)}$$

Legătura dintre f_x, f_m și f_c și formulele de transformare reciprocă a acestor coeficienți au fost date anterior [4].

Pentru determinarea experimentală a activităților și a coeficienților de activitate sînt utilizate mai multe metode bazate pe : 1) măsurători de tensiuni de vapori, 2) măsurători crioscopice, 3) măsurători ebulioscopice, 4) măsurători de solubilități, care au fost descrise anterior [5]. O nouă metodă de determinare a activității și coeficienților de activitate din soluțiile de electroliți prin măsurători de forțe electromotoare la pile galvanice va fi prezentată în cadrul descrierii acestora. Determinarea coeficienților de activitate din măsurători de difuzie va fi considerată la studiul difuziei în soluțiile de electroliți.

O mărime introdusă de Lewis, de importanță deosebită pentru studiul soluțiilor de electroliți, este tăria ionică I, definită prin relația :

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \qquad \text{(I.1,16)}$$

în care c_i este concentrația volumetrică iar z_i sarcina electrică a ionilor de specia i. Dacă concentrația este exprimată în molalități, tăria ionică devine :

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \qquad \text{(I.1,17)}$$

unde m_i este molalitatea ionilor i.

Pe cale experimentală, Lewis a arătat că în soluții diluate, coeficientul de activitate al unui electrolit depinde numai de tăria ionică a soluției, conform ecuației :

$$\log f_\pm = - z_+ z_- A \sqrt{I} \qquad \text{(I.1,18)}$$

în care z_+z_- reprezintă sarcina electrică a cationului și respectiv anionului care constituie electrolitul, iar A o constantă, aproximativ egală cu 0,50.

Plecînd de la această din urmă ecuație, a fost edificată teoria lui Debye-Hückel și teoria lui Gronwall, La Mer și Sandved. Ambele teorii au fost expuse pe larg într-un volum anterior [6].

---

[4] Vol. II, 1, cap. XLV, p. 950, ecuațiile (XLV. 4,17) și (XLV. 4,18).
[5] Vol. III, XXII, 2 — XXII, 6 : XXIV, 2 — XXIV, 5.
[6] Vol. II, 1, cap. XLVI, p. 953—969.

Capitolul II

DISOCIEREA INCOMPLETĂ A ELECTROLIȚILOR TARI

Ideea sugerată de Noyes și Bjerrum a disocierii complete a electroliților tari chiar și la concentrații finite, a triumfat odată cu teoria lui Debye și Hückel, care se bazează pe această idee. Cu timpul a trebuit să se admită că în soluții concentrate crește probabilitatea ca ionii cu sarcini opuse să se apropie mai mult, formînd perechi de ioni care pot fi tratate ca molecule nedisociate cărora li se pot aplica legile echilibrului chimic. O asemenea tratare a fost dezvoltată de Bjerrum în elaborarea teoriei perechilor de ioni [7].

În cele ce urmează vor fi schițate metodele experimentale și teoretice cu ajutorul cărora poate fi pusă în evidență asocierea ionilor cu sarcini electrice opuse și pot fi evaluate constantele de echilibru dintre perechile asociate (moleculele nedisociate) și ionii din care aceste perechi provin [8].

1. MĂSURĂTORI DE SOLUBILITĂȚI

Una dintre metodele utilizate în studiul disocierii incomplete a electroliților din soluțiile lor concentrate o formează măsurătorile de solubilitate.

În principiu se măsoară solubilitatea unei sări greu solubile a cărei constantă de echilibru se măsoară în mai mulți electroliți. Cunoscînd coeficienții de activitate ai sării puțin solubile, se poate evolua constanta de echilibru.

Spre exemplu, pentru $Ba(IO_3)_2$ se poate scrie :

$$K = m_1(2m_1)^2 Y_{Ba^{++}} Y^2_{IO_3^-}$$

unde m_1 este molalitatea iodatului de bariu iar Y coeficienții de activitate ai celor doi ioni de bariu și iod. Aceștia pot fi evaluați cu ajutorul formulei mai complete a lui Debye-Hückel :

$$\log f_{\pm} = 0{,}5091 \cdot 2 \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - QI$$

unde I este tăria ionică iar Q o variabilă care se determină grafic cu ajutorul formulei :

$$9{,}184 \cdot \log 4\, n^{\circ} K \cdot 0{,}9091 \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} = 3\, Q_1 I$$

---

[7] N. Bjerrum, *Ergeb. exakt. Naturwiss*, 5, 125(1926); Vol. II, 1, XLVI, 4, p. 969.
[8] C. B. Monk, „Electrolitic Dyssociation", London, New York, 1961.

În tabelul II.1 sînt date cîteva rezultate obținute pentru solubilitatea iodatului de bariu. Tabelul conține datele necesare pentru evaluarea constantelor de echilibru.

TABELUL II.1

Solubilitatea iodatului de bariu în apă

m	0	0,001	0,002	0,005	0,01
$3Q, I$	0	−0,0009	0,0015	0,8308	0,7983
$f\pm$	0,8960	0,8780	0,8634	0,8303	0,7900

2. DEPRESIUNE CRIOSCOPICĂ

Pentru electroliții simetrici de forma $Me''SO_4$ este valabilă relația [9]:

$$\theta(1 + b\theta) = 2\lambda m\varphi \qquad \text{(II.2,1)}$$

în care θ este depesiunea crioscopică și m molalitatea, $\lambda = 1{,}86$ grd.mol^{-1} pentru soluții apoase; φ este factorul osmotic [10]; b este o constantă egală cu $4{,}8 \cdot 10^{-4}$ grd^{-1}. Pentru sulfații metalelor bivalente, $Me''SO_4$, constantele de echilibru au fost evaluate de Brown și Prue[2]. Aplicînd legea echilibrului chimic sistemului:

$$Me''SO_4 \rightleftharpoons Me^{++} + SO_4^{--}$$

rezultă:

$$K = \frac{\alpha^2 m\gamma'^2}{1 - \alpha} \qquad \text{(II.2,2)}$$

unde γ' este coeficientul mediu de activitate iar α este gradul de disociere al electrolitului. Primul poate fi evaluat cu ajutorul formulei lui Debye-Hückel:

$$-\ln\gamma' = \frac{Az^2 I'^{1/2}}{1 + \frac{a}{a_0} I'^{1/2}} \qquad \text{(II.2,3)}$$

I' este legat de tăria ionică prin relația:

$$I' = \alpha I$$

Constantele A și a_0 au valorile:

$$A = 1{,}123\ \text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \qquad a_0 = 3{,}085\text{Å}$$

Gradul de disociere α rezultă din relația:

$$\varphi = \frac{1 - \alpha}{2} + \alpha\varphi' \qquad \text{(II.2,4)}$$

unde φ' este legat cu γ' prin ecuația lui Gibbs-Duhem. Pentru constantele de echilibru în tabelul II. 2 se găsesc valorile pentru diferite raze ionice. Cum era de așteptat, rezultatele depind într-o oarecare măsură de razele ionice a. Diferențele sînt însă acceptabile, iar valorile constantelor K sînt rezonabile.

[9] E. Guggenheim, A. E. Prue, „Phisico-Chemical calculation" 1954, p. 77, vol. I, cap. XXIV, p. 340.

[10] P. G. M. Brown, J. E. Prue, *Proced. Royal Soc.*, A., 232 326 (1955).

BCU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TABELUL II.2

Constantele de echilibru pentru diferite valori ale razelor ionice a, în Å

Sarea	1387 K_1	6'94 K_2	5,0 K_3	4 K_4
$CuSO_4$	0,0033	0,0041	0,0050	0,0066
$ZnSO_4$	0,0042	0,0055	0,0073	0,0100
$MgSO_4$	0,0041	0,0052	0,0070	0,0105
$CaSO_4$	0,0033	0,0043	0,0050	0,0054
$CeSO_4$	0,0044	0,005	0,0073	0,0100
$NiSO_4$	0,0041	0,0052	0,0070	0,0088

3. METODE SPECTROFOTOMETRICE

Dacă un fascicul de lumină de intensitate I_0 străbate un mediu optic, parte din acesta este reflectat cu intensitatea I_R, parte este absorbit cu intensitatea I_A, iar partea de intensitate I_T este transmis. Între aceste mărimi există relaţia :

$$I_0 = I_R + I_A + I_T \qquad \text{(II.3,1)}$$

În spectrofotometrie, soluţiile sînt conţinute în celule de sticlă sau cuarţ cu feţele expuse iradierii. Influenţa lor este în mare măsură eliminată utilizînd celule de referinţă, sau solvenţi într-o celulă asemănătoare. În aceste condiţii legătura dintre I_0 şi I_T este dată de legea lui Lambert şi Beer. Pentru o radiaţie monocromatică, legea lui Lambert poate fi exprimată prin relaţia:

$$-\partial I/\partial d + \Phi I \qquad \text{(II.3,2)}$$

în care I este intensitatea radiaţiei energetice, d lungimea celulei, presupusă uniform transparentă, iar Φ o constantă. Punînd $I = I_0$ pentru $d = 0$ şi $I = I_T$ pentru $d = d$, se obţine la integrare :

$$\log I_0/I_T = \Phi d \qquad \text{(II.3,3)}$$

Ecuaţia (II.3,3) este legea lui Lambert în care $\log I_0/I_T$ se numeşte densitatea optică şi se notează cu D.

Legea lui Beer ţine seamă de numărul particulelor absorbante. Combinînd-o cu legea lui Lambert, rezultă :

$$\log (I_0/t) = \varepsilon c d = D \qquad \text{(II.3,4)}$$

unde ε reprezintă constanta de extincţie iar $\log I_0/t$ extincţia. Metodele spectrofotometrice îşi găsesc utilizarea în domeniul vizibil şi ultraviolet al spectrului.

Formulele de calcul pentru asocierea ionilor au fost date de Job[11] şi de Bent şi French[12].

Pentru studiul unui echilibru de forma :

$$M + L \rightleftharpoons M + L_n$$

[11] P. Job, *Compt. rend.* 180, 928 (1925).
[12] R. E. Bent, C. L. French, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 568 (1941).

soluții din M și L sînt amestecate, menținînd suma concentrațiilor lor constantă, c. În acest scop se amestecă $1 - x$ moli M, cu x moli L. Concentrațiile participanților la echilibru devin $c_1 = c(1 - x) - c_3$, $c_2 = cx - nc_3$ unde c_3 este concentrația ionilor asociați ML_n. Valoarea maximă a concentrației c_3 este atinsă cînd $n = x/(1 - x)$ și corespunde la maximul prezentat de curba de extincție.

Însemnînd cu d parcursul fasciculului în soluție, cu a concentrația stoechiometrică molară a ionului absorbant M de extincție molară ε_M, atunci dacă ceilalți ioni absorbanți sînt ML_1, ML_2 ... ML_n formați cu ligandul neabsorbant L, a cărui concentrație este respectiv x_1, x_2 ... x_n și extincțiile molare ε_1, ε_2, ..., ε_n rezultă :

$$D_{1/d} = \varepsilon_M \left(a - \sum_1^n x_n \right) + \sum \varepsilon_n x_n \qquad \text{(II.3,5)}$$

$$D_{2/d} = a\varepsilon_M. \qquad \text{(II.3,6)}$$

unde D_1 și D_2 sînt absorbțiile din soluție cu și fără L. Deci :

$$K = \left(a - \sum_1^n x_n \right) \left(b - \sum_1^n n x_n \right) - \sum_1^n \sum_1^m m y_n f_1 f_2 / x f x_n \qquad \text{(II.3,7)}$$

unde b este molalitatea stoechiometrică a lui L iar dubla însumare ține seama de P specii neabsorbante formate din L și alți ioni.

Considerînd cel mai simplu exemplu pentru care $n = 1$, $f = 0$, din expresiile precedente rezultă :

$$(D_1 - D_2)/d = x_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_M) \qquad \text{(II.3,8)}$$

$$K_1 = (a - x_1)(b - x_1) f_1 f_2 / f\gamma_3 \qquad \text{(II.3,9)}$$

Constanta de disociere K_1 păstrează o valoare constantă numai la tăria ionică constantă.

Spre exemplu în echilibrul :

$$2NaNO_3 + Pb(ClO_4)_2 \rightleftharpoons 2NaClO_4 + Pb(NO_3)_2$$

formarea ionului Pb este stimulată de formarea ionului $PbNO_3^+$. Însemnînd cu a concentrația moleculară a azotatului de sodiu soluție, cu b concentrația tetracloratului de plumb (variabilă) și cu c concentrația moleculară a nitratului de plumb, unde a este fix iar b variabil, c este ajustat pentru a menține tăria ionică I constantă. Pentru a limita hidroliza se adaugă o urmă de HCl.

În tabelul II.3 sînt consemnate cîteva rezultate.

TABELUL II.3

Constanta $Pb(NO_3)_2$; $d = 1$ cm și 4 cm ; $\lambda = 300$ mμ

$10^2\,a$	2,50	2,50	2,50	2,50	10,01	5,01	5,01	
$10^2\,b$	0,16	1,44	1,92	2,40	19,22	30,75	258,43	
$10^2\,c$	0,24	0,36	0,48—	4,8	7,7—	12,1		
			—0,63		—9,7			
$D_1 - D_2$	0,063	0,185	0,097	0,119	0,316	0,228	0,267	0,200
$10^2\,I$	5,12	6,49	7,88	9,23	61,6	93,9	115,8	114,1
$10^2\,k$	6,10	6,30	6,90	6,50	6,90	6,40		6,9

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Această metodă a fost utilizată și la determinarea constantelor K la $CuSO_4$ cu ajutorul amestecurilor de $Cu(ClO_4)_2$, $NaSO_4$ sau H_2SO_4, NaCl și $HClO_4$ măsurînd deplasările spectrale în UV ale absorbției ionului Cu^{++} la 206 mμ. Numeroase alte asocieri de ioni au fost urmărite spectrofotometric [8].

4. REACȚII CHIMICE ION-ION

Cinetica reacțiilor chimice dintre ioni și influența tăriei ionice asupra constantelor de viteză au fost examinate într-un volum anterior [13]. Aici aceste reacții vor fi considerate numai în legătură cu formarea perechilor de ioni.

Din reacția fundamentală :

$$A + B \rightarrow X \rightarrow C + D$$

unde A, B sînt reactanții iar X complexul activat, rezultă succesiv

$$K = \frac{C_x f_x}{C_A f_A C_B f_B} \qquad \text{(II.4,1)}$$

$$k = k_x K f_A f_B \qquad \text{(II.4,2)}$$

unde cantitățile din paranteze reprezintă concentrația moleculară iar f_A, f_B, f_x sînt coeficienții de activitate. K este constanta corespunzătoare de echilibru. Punînd :

$$k_0 = h_x K = h \quad \text{pentru } I = 0 \qquad \text{(II.4,3)}$$

și limitîndu-ne la soluții diluate, putem scrie :

$$-\log f_i = A' z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + J' a \sqrt{I}} = Q' I \qquad \text{(II.4,4)}$$

Cum $z_z^2 = (z_A + z_B)^2$, din (II.4,3) rezultă :

$$\log k_0 = \log k - 2 z_A z_B A' \qquad \text{(II.4,5)}$$

La deducerea acestui rezultat s-a presupus cum se formează perechi de ioni. Unul dintre sistemele studiate este reprezentat prin reacția dintre CH_2Br-CO_2K și $Na_2S_2O_3$, care prezintă o constantă $K = 0{,}11$ ceea ce indică formarea perechilor de ioni K_2^{++} și $S_2O_3^{--}$ [14].

Același sistem a fost studiat de Davies, Watt și Williams [15], cînd M^{+z} este un cation bivalent ceea ce favorizează formarea perechilor de ioni. Viteza fracțiilor posibile este :

$$v = k_{01}[S_2O_3^{--}]\,[BrAc^-]\,f_3 f_1/f_3 +$$
$$k_{02}[MS_2O_3]\,[BrAc^-]\,f_1/f_{01} + k_{03}[S_2O_4^{--}]$$
$$[BrAc^-]\,f_2 f_1/f_1 + k_{04}[M\,S_2O_3]\,[MBrAc]\,f_2/f_{02} \qquad \text{(II.4,6)}$$

Contribuțiile constantelor k_2 și k_3 sînt neglijabile și produsul $[MS_2O_3]$

[13] Vol. II a, cap. XVIII, p. 374–399.
[14] F. G. Gimblat, C. B. Monk, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 793 (1955).
[15] P. A. L. Watt, C. R. Davies, *Trans. Faraday, Soc.*, 45, 774 (1949).

[$MBrAc^-$] este totdeauna foarte mic. Atunci, punînd :

$$K_2 = [M^{++}]\,[S_2O_3^-]\,f_2^2/[MS_2O_3]$$

$$K_2 = [M^{++}]\,[BrAc^-]\,f_2 f_1/[M\,Br\,Ac]$$

se obţine :

$$\log(k_{obs}C_1C_2 - k_{01})\,[S_2O_3^{--}]\,([BrAc^-]\,f_1f_2 = -\log\,[S_2O_3^{--}]$$

$$[BrAc^-] - M^{++} + \ldots = \log k' \qquad (II.4,7)$$

unde $k' = k_{02}/K_1 + K_{02}/K_2$ iar $v = k_{obs}$, C_1C_2, acestea din urmă fiind molarităţile stoechiometrice.

Perechi de ioni cu $S_2O_3^{--}$ formează şi cationii K^+, Ca^{++}, Ba^{++} cu RBr, unde R este un grup alchilic sau arilic şi în alte numeroase cazuri.

Pentru studiul formării perechilor de ioni prin reacţii rapide, au fost elaborate metode speciale [16].

Ca exemplu de reacţie ion-dipol [17] vom menţiona reacţia dintre bromura de propil şi tiosulfatul de calciu în etanol. La 25°C se formează perechile de ioni $Ca^{+++}\,S_2O_3^{--}$ iar în prezenţa acetatului de sodiu, $2Na^+S_2O_3$ şi $Ca^{++}Ac_2^{--}$. Constantele de echilibru au respectiv valorile $K_{CaAc} = 0{,}016$, $K_{NaS_2O_3} = 0{,}014$, $K_{CaS_2O_3} = 0{,}019$.

[16] Vol. II, 2, cap. XXI, p. 446—464.
[17] Vol. II, cap. XIX, p. 400—411.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul III

DIZOLVAREA, SOLVATAREA ŞI ENTROPIA IONILOR

1. DIZOLVAREA ŞI SOLVATAREA

Pentru a obţine soluţia unui electrolit, acesta trebuie introdus într-un solvent adecvat. În urma acestui fapt, dacă electrolitul este uşor solubil, reţeaua cristalină, care constituie electrolitul se dezagregă, rezultînd, dacă solubilitatea electrolitului nu este depăşită, o soluţie omogenă formată din ioni şi molecule de solvent. Spunem că electrolitul se dizolvă. Pentru ca fenomenul să aibă loc, este necesar ca legăturile interionice care menţin ionii în reţeaua cristalină ce constituie electrolitul, să fie rupte. Dată fiind tăria legăturilor interionice chiar şi la electroliţii uni-univalenţi, dizolvarea implică astfel absorbţia unei mari cantităţi de energie. Aceasta nu poate proveni decît din interacţia dintre ionii şi moleculele de solvent. Interacţia este denumită solvatarea ionilor şi constă din juxtapunerea unor molecule de solvent în jurul fiecărui ion. Este un fenomen exoterm a cărui energie acoperă ruperea reţelei şi energia de dizolvare care se poate măsura. Energia care ar apărea în fenomenul de solvatare formează energia de solvatare. Dacă aceasta este mai mare decît energia de rupere a legăturilor interionice, dizolvarea este exotermă. În caz contrar, aceasta este endotermă.

Dacă soluţia este suficient de diluată pentru ca între ionii rezultaţi să nu se mai exercite interacţii, căldura ia numele de căldură primă de dizolvare. Variaţia de entalpie corespunzătoare ΔH_2 este dată de relaţia $\Delta H_2 = H_{20} - H_2$, în care H_{20} se referă la soluţia foarte diluată iar H_2 la electrolitul solid.

La acelaşi rezultat se ajunge presupunînd mai întîi reţeaua cristalină desfăcută în ioni gazoşi pentru care este cheltuită energia U_0, care apoi sînt aduşi în solvent, cînd se eliberează căldura de solvatare $\Delta H_{C(cation)} + \Delta H_{A(anion)}$. Din legea conservării energiei rezultă :

$$H_{20} - H_2 = U + (\Delta H_C + \Delta H_A) \qquad \text{(III.1,1)}$$

În continuare, U urmează să se refere la temperatura soluţiei, adică :

$$U = U_0 + \int_0^T C_{p\,\text{sare}}\,dT - \sum \int_0^T C_{p\,\text{gaz}}\,dT \qquad \text{(III.1,2)}$$

Prima din ultimele integrale este conţinutul caloric al sării solide iar a doua, entalpia gazelor, care la temperatura camerei rezultă din relaţia $C_{p\,\text{gaz}} = 5$ cal/grd iar pentru gazele monoatomice $C_p = 3$ cal/grd.

În tabelul III.1 sînt date energiile de rețea — U_0, primele călduri de dizolvare $\Delta H_2 = H_{20} - H_2$ și căldurile de hidratare a ionilor pentru halogenurile alcaline. Datele se referă la un mol de halogenură și la soluțiile apoase ale sărurilor. Din datele tabelului rezultă că primele călduri de dizolvare ΔH_2 pot fi pozitive sau negative după cum energia de rețea depășește sau nu căldura de hidratare. În rest, căldura de hidratare obținută cu ajutorul primei călduri de dizolvare are caracter aditiv, după cum rezultă din egalitatea diferențelor :

$$\Delta H_{LiCl} - \Delta H_{LiF} = \Delta H_{NaCl} - \Delta H_{NaF} = \Delta H_{KCl} - \Delta H_{KF} \text{ etc.} \qquad \text{(III.1,3)}$$

sau

$$\Delta H_{KCl} - \Delta H_{NaCl} = \Delta H_{KBr} - \Delta H_{NaBr} = \Delta H_{KI} - \Delta H_{NaI} \text{ etc.}$$

ceea ce se poate verifica ușor cu ajutorul datelor din tabel.

TABELUL III.1

Energiile de rețea, primele călduri de dizolvare și căldurile de hidratare a ionilor

Sarea	$-U_0$	$\Delta H_2 = H_{20} - H_2$	$\Delta H_C + \Delta H_A$
LiF	245	+ 1,1	−244
LiCl	202	− 8,6	−211
LiBr	191	−11,1	−202
LiI	178	−14,8	−193
NaF	217	+ 0,6	−216
NaCl	185	+ 1,3	−184
NaBr	177	+ 0,2	−177
NaI	160	− 1,4	−167
KF	194	− 4,1	−198
KCl	169	+ 4,4	−165
KBr	163	+ 5,1	−158
KI	154	+ 5,1	−149
RbF	185	− 5,8	−191
RbCl	163	+ 4,5	−158
RbBr	157	+ 6,4	−151
RbI	149	+ 6,5	−142
CsF	177	− 7	−184
CsCl	154	+ 3	−151
CsBr	151	+ 6	−154
CsI	144	+ 8	−136

Cea mai cunoscută încercare de a obține căldurile individuale de hidratare a ionilor o datorăm lui Born [18]. Este aplicată o metodă de calcul în care este presupusă continuitatea cîmpului electric, care se schimbă la introducerea ionilor în solvent. Aducînd un ion de formă sferică de rază a și de sarcină $z_i e_0$ din vacuum în solvent, cîmpul său electric se sfărîmă și în dielectric el trebuie reconstituit. Diferența dintre conținutul de energie al celor două cîmpuri dă direct entalpia de hidratare a ionului considerat. Producerea unui cîmp $\boldsymbol{E}$ într-un element de volum dV, necesită un lucru $dU = \frac{\boldsymbol{E}^2}{8\pi} dV$. Pentru cîmpul sferic al unui ion, presupunem spațiul divizat în sfere concentrice de grosimea dr așa că $dV = 4\pi r^2 dr$. Punînd $\boldsymbol{E} = z_i e_0 / r^2$, conținutul energetic total al cîmpului în vacuum devine :

$$dU_i = \frac{1}{8\pi} \int_a^\infty \boldsymbol{E}^2 \, dV = \frac{1}{8\pi} \int_a^\infty \frac{z_i^2 e_0^2}{r^2} dV = \frac{z_i^2 e_0^2}{2} \int_a^\infty \frac{dr}{r^2} = \frac{z_i^2 e_0^2}{2a} \qquad \text{(III.1,4)}$$

Într-un mediu cu constanta dielectrică ε, energia este mai mică cu factorul 1/2, așa că diferența dintre energiile de cîmp în vacuum și în mediu dielectric va conduce la obținerea următoarei relații pentru energia liberă de hidratare :

$$\Delta G_i = - N \left(\frac{z_i^2 e_0^2}{2a} - \frac{z_i^2 e_0^2}{2 \varepsilon a} \right) \qquad \text{(III.1,5)}$$

[18] M. Born, *Z. Physik*, 1, 45 (1920).

ΔG_i este lucrul electric şi prin aceasta variaţia energiei libere de hidratare; întreaga energie de hidratare ΔG_i se obţine din aceasta cu ajutorul ecuaţiei lui Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta H_i = -N\frac{z_i^2 e_0^2}{2a}\left[1 - \frac{1}{\varepsilon} - \frac{T}{\varepsilon^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\mathrm{d}T}\right)\right] \qquad \text{(III.1,6)}$$

Razele ionice necesare pentru valorificarea ecuaţiei precedente pot fi luate dintr-una din lucrările curente de electrochimie [19].

Căldurile de hidratare calculate cu ajutorul formulei lui Born sînt în general mai mari decît cele determinate experimental. Principala obiecţiune la formula (III.1,6) constă în aceea că se admite un cîmp electric constant, pe cînd în realitate acesta este funcţie de cîmpul ionilor, de orientarea lor şi de pachetarea moleculelor de solvent. De aceea, mai ales în vecinătatea ionilor, valoarea cîmpului electric se îndepărtează considerabil de valoarea sa normală.

Au fost făcute numeroase încercări de a corecta neajunsurile ecuaţiilor lui Born [20].

În tabelul III.2 sînt redate, spre comparaţie, cîteva din datele calculate de unii cercetători. Din tabel rezultă că entalpia de hidratare a anionilor este ceva mai mare decît a cationilor de aceeaşi mărime. Cauza ar putea fi atribuită quadripolilor formaţi de moleculele de apă şi interacţiiloe lor cu ionii electrolitului. Ar putea avea o influenţă şi structura moleculelor de apă ca dipoli.

TABELUL III.2

Entalpiile de hidratare ale ionilor în kcal/mol

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
După Born	−240	−167	−123	−110	—	−123	−90	−83	−74
După Latimer	−115	− 90	− 70	− 67	−61	−114	−84	−78	−70
După Strehlov	—	−101	− 84	− 79	−74	− 84	−72	−69	−63
După Passoth	−131	−103	− 85	− 80	−74	—	−68	−65	−61

2. ENTROPIA IONILOR

Pentru simplificarea tratării vom pleca de la un exemplu concret: entropia acidului clorhidric.

Variaţia de antropie datorată reacţiei :

$$1/2\ H_2 + 1/2\ Cl_2 \rightarrow HCl$$

este cunoscută [21], egală cu 44,7 cal·grd^{1-}. Pe de altă parte, se cunoaşte energia liberă [22] A şi entalpia E reacţiei :

$$HCl\ (gaz) + H_2O = HCl\ (H_2O)$$

[19] G. Kortüm, „Lehrbuch der Elektrochemie", 1957, p. 100.

[20] A. Eucken, „Lehrbuch der Chemisches Physik", II, 1949, p. 983; J. G. Bockris, B. E. Conway, „Modern Aspects of Electrochemistry London", 1954; H. Strehlow, *Z. Elektrochem.*, 56, 119 (1952) G. Passoth, *Z. physik. Chem.*, 203, 27 (1954); W. M. Latimer, *J. Phys. Chem.*, 573 (1954); *J. E. Randles, Trans. Faraday Soc.*, 52, 157 (1956).

[21] G. Kortüm, „Einführung in die chemische Thermodynamik", Göttingen, p. 294.

[22] G. Kortüm, „Elektrolyt Lösungen", Leipzig, 1941.

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pentru 1 mol HCl la 1000 g apă. Din formula fundamentală :

$$A = E - ST \qquad \text{(III.2,1)}$$

rezultă :

$$(E - A)/T = S \qquad \text{(III.2,2)}$$

Introducînd datele numerice : $A = -860$ și $E = -18\,060$, se obține pentru temperatura de 25° :

$$S = \frac{8600 - 18\,060}{273} = 31{,}7 \qquad \text{(III.2,3)}$$

Diferența $44{,}7 - 31{,}7 = 13$ cal·grd^{-1}mol^{-1} reprezintă entropia parțial molară a acidului clorhidric dizolvat în apă.

Pentru a obține entropiile individuale ale ionilor, Latimer [23] a propus ca entropia cationului H_3^+ să fie luată, în mod arbitrar, egală cu zero. În felul acesta entropia acidului clorhidric devine egală cu entropia anionului Cl^-, egală cu 13 cal·grd^{-1}·mol^{-1}.

Odată cunoscută entropia standard a unuia din ioni, se pot obține entropiile celorlalți ioni aplicînd convenabil principiul aditivității perechilor de ioni care formează diferiții electroliți.

Așa cum au fost calculate entropiile ionilor din tabelul alăturat.

TABELUL III.3

Entropiile ionilor $T = 25°C$

Cationi	$S_{sol.m}$	Cationi	$S_{sol.m}$	Cationi	$S_{sol.m}$
H_3^+	0	Tl^+	30,5	Cd^{++}	−16,4
Li^+	4,7	Hg^{++}	19,7	Sn^{++}	− 4,9
Na^+	14,0	Mg^{++}	−31,6	Pb^{++}	3,9
K^+	24,0	Ca^{++}	−12,7	Fe^{++}	−25,9
Pb^+	28,0	Sr^{++}	− 7,4	Fe^{+++}	−61,0
Cs^+	31,8	Ba^{++}	2,2	Al^{+++}	−76,0
NN_4^+	26,6	Cu^{++}	−26,4		
Ag^+	17,5	Zn^{++}	−25,7		

Anioni	$S_{sol.m}$	Anioni	$S_{sol.m}$	Anioni	$S_{sol.m}$
F^-	−2,3	HSO_3^-	32,6	PO_4^{--}	−52,0
Cl^-	13,0	HSO_4^-	30,6	HCO_3^-	22,2
Br^-	19,7	SO_3^{--}	3,0	CO_3^{--}	−1,3
I^-	25,3	SO_4^{--}	4,4	CN^-	2,3
OH^-	2,4	NO_3^-	22,4	MnO_4^-	46,7
IO_3^-	28,0	$H_2PO_4^-$	24,6	CrO_4^{--}	10,2
HS^-	14,9	HPO_4^{--}	8,7		

[23] W. A. Latimer, *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 2297 (1925).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aceste cifre sînt exacte pînă la $\pm 0{,}02$ cal·grd^{-1}·mol^{-1}, după natura ionului. De remarcat valorile negative ale entropiei parțial molare a numeroși ioni (îndeosebi polivalenți). Faptul trebuie raportat la o scădere a entropiei apei. Sub acțiunea sarcinilor electronice ale ionilor, ionii hidratați care se formează sînt inactivați în mișcarea lor și prin aceasta trec într-o ordine superioară, care este legată de o diminuare a entropiei.

Entropiile ionilor singulari din tabelul III.3 au fost obținute făcînd $S_{H_3O^+} = 0$. Ele nu reprezintă firește valorile reale parțial molare ale ionilor ci ale combinațiilor neutre la care participă ionul H_3O^+. Spre exemplu $S_{Cl^-} = S_{Cl_0^-} + S_{H_3O^+}$ sau $S_{Me^{++}} = S_{Me_0^{++}} - 2S_{H_3O^+}$.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul IV

CELULE GALVANICE ŞI POTENŢIALE DE ELECTROD

Electrozi şi celule galvanice. Definiţie. Un metal sau semiconductor imersat într-o soluţie de electrolit, constituie un electrod. Electrozii sînt caracterizaţi de potenţialul electrostatic care se stabileşte la interfaţa metal-soluţie de electrolit.

Se cunosc numeroase exemple de electrozi, dintre care amintim doar: cuprul (metal) în contact cu soluţia de sulfat de cupru; siliciul (semiconductor) în contact cu soluţia de acid fluorhidric; argintul acoperit cu clorură de argint insolubilă dar conductoare în contract cu soluţia de clorură de potasiu; platina platinată imersată în soluţie acidă şi la suprafaţa căreia se barbotează hidrogen uscat (electrod de gaz). Din această simplă enumerare a cîtorva tipuri de electrozi se observă că aceştia sînt constituiţi din faze materiale conductoare aşezate în serie şi în contact electric una cu alta.

Prin celulă galvanică denumită şi element galvanic sau pilă galvanică, se înţelege un ansamblu de doi electrozi din acelaşi metal sau din metale diferite introduse în soluţii de electrolit.

1. CELULE GALVANICE

Celulele sau pilele galvanice sînt dispozitive de obţinere a energiei electrice direct din energie chimică. O celulă galvanică este reprezentată de un lanţ electrochimic în care electrozii săi sînt separaţi de electrolit prin linii drepte sau oblice, iar electroliţii separaţi prin diafragmă, printr-o linie dublă. Astfel, celula de tip Daniell este descrisă de următorul lanţ electrochimic:

$$Cu|1N CuSO_4||1N ZnSO_4|Zn$$

Celula galvanică este caracterizată de tensiunea electromotoare (tem). Convenţional, tem pe care o notăm cu (E) se defineşte ca fiind diferenţa dintre potenţialul electrodului pozitiv (φ_+) şi potenţialul electrodului negativ (φ_-) al celulei galvanice:

$$E = \varphi_+ - \varphi_- \qquad \text{(IV.1,1)}$$

Această diferenţă de potenţial este forţa care pune în funcţiune celula galvanică şi de aceea reprezintă măsura tendinţei de reacţie a celor doi electrozi ai săi.

După natura reacţiilor ce au loc la electrozi se cunosc următoarele tipuri de celule:

a) Se spune că o celulă galvanică este reversibilă sau nepolarizabilă atunci cînd reacţia de celulă poate fi inversată după dorinţă prin creşterea

sau scăderea infinitezimală a potențialului peste sau sub valoarea tensiunii electromotoare de echilibru. O astfel de celulă este așa-numita pilă Daniell care produce un faraday de electricitate atunci cînd trece în soluție un echivalent de zinc la anod și un echivalent de cupru se depune pe catod. Dacă se inversează curentul prin aplicarea la celulă a unei tensiuni exterioare și se trece aceeași cantitate de electricitate în celulă de la Cu (anod) la Zn (catod), celula va reveni la starea inițială. În general, o celulă reversibilă se formează cînd un metal nu prea negativ este introdus parțial într-o soluție de electrolit ce conține ioni proprii. Celula Daniell conține doi electrozi reversibili :

$$Zn|ZnSO_4||CuSO_4|Cu$$

energia electrică rezultînd din reacția :

$$Zn + Cu^{++} \rightleftharpoons Zn^{++} + Cu$$

b) La trecerea unui faraday de electricitate prin celula Volta alcătuită din lanțul electrochimic : $Zn|H_2SO_4|Cu$, va trece în soluție un echivalent de Zn și se va elibera la electrodul de Cu un echivalent de hidrogen conform reacțiilor :

$$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e \text{ la anod}$$

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \text{ la catod}$$

Dacă se va trece prin celulă aceeași cantitate de electicitate în sens invers, va trece în soluție un echivalent de cupru și se va degaja la electrodul de Zn un echivalent de hidrogen :

$$Cu \rightarrow Cu^{++} + 2e;\ 2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

Deci curentul de sens invers nu a adus celula la condițiile inițiale. O celulă de acest tip se numește ireversibilă sau polarizabilă.

c) Celulele de concentrație se formează cînd doi electrozi din același metal M se introduc în soluții (MA) ce conțin ionii metalului în concentrații diferite :

$$M|MA_{c1}||MA_{c2}|M$$

Producerea curentului electric în aceste celule are loc prin variația concentrației electrolitului pînă la uniformizare în ambele compartimente.

d) Celule de oxido-reducere (redox). Se formează o celulă reversibilă redox cînd doi electrozi de platin se introduc în soluții ce conțin agenți oxidanți și reducători, ca de exemplu :

$$Pt|SnCl_2||SnCl_4|Pt$$

Reacția generatoare de curent este reacția relației :

$$Sn^{++} \rightleftharpoons Sn^{++++} + 2e$$

2. TERMODINAMICA CELULEI GALVANICE

În timpul funcționării celulelor galvanice, pe electrozi se formează sau se neutralizează ioni (se schimbă sarcina lor). La aceste procese se aplică legea lui Faraday (pentru fiecare echivalent-gram transformat se consumă sau se eliberează un Faraday de electricitate). Valoarea lucrului

maxim (variația în energie liberă Gibbs (ΔG) produs în timpul funcționării celulei depinde de tem în stare de echilibru.

Deoarece la temperatură constantă lucrul reversibil al oricărui proces chimic sau electrochimic este determinat univoc de starea inițială și de starea finală (independent de drumul parcurs), procesul generator de curent din celulă produce un lucru reversibil egal cu cel pe care l-ar produce dacă ar fi decurs după oricare altă cale reversibilă. La celule galvanice starea inițială și cea finală sînt determinate de compoziția electrozilor și a electrolitului.

Celulele galvanice se caracterizează din punct de vedere termodinamic prin lucrul reversibil util (lucrul maxim) produs la temperatură și presiune constantă.

$$\Delta G = -zFE \qquad \text{(IV. 2,1)}$$

unde z este valența ionilor în soluție, F este constanta Faraday iar E este tem a celulei. Semnul minus din ecuația (IV.2,1) se datorează faptului că în conformitate cu definiția termodinamică a semnului, lucrul primit de sistem se consideră pozitiv, iar o celulă galvanică în funcție cedează mediului lucrul său FE.

Cînd reacția celulei are loc reversibil în acord cu ecuația (IV.2,1), ΔG este corelată cu tem (E) și cu numărul lui Faraday de electricitate care trebuie să treacă prin celulă pentru a produce cantitativ reacția în chestiune. De notat că energia liberă ΔG este o mărime extensivă, iar E este o mărime intensivă. De aici se vede că celulele galvanice pot fi caracterizate numai de E, adică de tem. Deoarece lucrul reversibil (ΔG) este determinat complet de starea inițială și finală a sistemului, E depinde de temperatura, presiunea, compoziția și concentrația electrolitului celulei. Ea nu va depinde de forma și dimensiunile celulei. În cele ce urmează se va prezenta dependența tem de temperatură, presiune și concentrație [1–7].

2.1. *Variația tem cu temperatura.* Tensiunea electromotoare E fiind o expresie a lucrului reversibil al celulei, este în strînsă legătură cu căldura de reacție a procesului producător de curent, de unde rezultă că va depinde de temperatură. Această dependență a lui E de temperatură se poate demonstra folosind cunoscuta ecuație termodinamică ce descrie legătura dintre energia liberă G, entalpie (H), entropie (S) și temperatură (T).

$$G = H - TS \qquad \text{(IV.2,2)}$$

care prin diferențiere se transformă în :

$$\partial G = \partial H - T\,\partial S - S\partial T \qquad \text{(IV.2,3)}$$

---

[1] „Encyclopedia of Electrochemistry". editor C. A. Hampel, Reinhold Publ., Corp. N. Y., 1964.

[2] D. A. McInnes, „The Principles of Electrochemistry, Reinhold Publ. Corp., N. Y. 1939.

[3] I. O. M. Bockris, A. K. Reddy, „Modern Electrochemistry" vol. I—II, Plenum Press, N. Y., 1970.,

[4] W. M. Latimer, „Oxidation Potentials", Prentice Hall, N. Y., 1952.

[5] D. J. G. Ives, G. I. Janz, „Reference electrodes", Academic Press, N.Y., 1961.

[6] K. I. Vetter, „Electrochemical Kinetics, Academic Press, N.Y., 1967.

[7] S. Glasstone, „An Introduction fo Electrochemnistry", D. Van Nostrand, N.Y., 1949.

Introducînd şi celelalte mărimi termodinamice, presiunea P şi volumul V cu ajutorul ecuaţiei cunoscute :

$$\partial H - T\partial S = V\,\partial P \qquad \text{(IV.2,4)}$$

Ecuaţia (IV.2,3) se va putea exprima în forma :

$$\partial G = V\,\partial P - S\,\partial T \qquad \text{(IV.2,5)}$$

care la presiune constantă va deveni :

$$(\partial G)_p = -S\,\partial T \qquad \text{(IV.2,6)}$$

sau :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \qquad \text{(IV.2,7)}$$

Dacă se scrie ecuaţia (IV.2,2) sub forma :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \text{(IV.2,8)}$$

şi dacă se introduce în această ecuaţie valoarea lui S din ecuaţia (IV.2,7) se obţine :

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\Delta\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(IV.2,9)}$$

dar cum $\Delta G = -zFE$ ecuaţia (IV.2,9) devine :

$$E = -\frac{\Delta H}{zF} + T\left(\frac{\Delta\partial E}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(IV.2,10)}$$

Această relaţie care se numeşte ecuaţia Gibbs-Helmholz, arată dependenţa tem de temperatură şi de entalpie. Raportul $\partial E/\partial T$ este coeficientul de temperatură al celulei şi reprezintă variaţia tem cînd temperatura creşte cu un grad.

Dacă $\partial E/\partial T = 0$, atunci ecuaţia (IV.2,10) devine :

$$E = -\frac{\Delta H}{zF} = \frac{JQ}{zF} \qquad \text{(IV.2,11)}$$

care poartă numele de ecuaţia Thomsen. Această ecuaţie arată că atunci cînd coeficientul de temperatură este egal cu zero, energia electrică debitată de celulă este egală cu energia chimică consumată. Cu alte cuvinte, celula nu cedează şi nu absoarbe căldură din afara sistemului.

Dacă $(\partial E/\partial T) > 0$, energia electrică este mai mare decît cea chimică cheltuită şi $E > E$ Thomsen. Înseamnă că în timpul funcţionării celula se răceşte şi absoarbe izoterm o cantitate de căldură egală cu $zFE\,(\partial E/\partial T)$.

Dacă $(\partial E/\partial T) < 0$, $E <$ energia chimică sau $E < E$ Thomsen, ceea ce înseamnă că pila în timpul funcţionării se încălzeşte şi cedează izoterm mediului o cantitate de căldură egală cu $zFE(\partial E/\partial T)$.

2.2. *Variaţia tem cu concentraţia.* Aceasta se determină folosind ecuaţia izotermei de reacţie a lui Van't Hoff :

$$(\Delta G)_{T,P} = (\Delta G_0)_{T,P} + RT\ln\frac{a_C c}{a_A a \cdot a_B b} \qquad \text{(IV.2,12)}$$

în care a_C este concentrația produșilor, iar a_A și a_B sînt concentrații ale reactanților unei reacții de echilibru de tipul :

$$aA + bB + \ldots \rightleftharpoons cC \qquad \text{(IV.2,13)}$$

Dacă în această ecuație presupunem că activitățile componenților A, B, C etc., se referă la stările de echilibru, atunci conform criteriului termodinamic al echilibrului la temperatură și presiune constantă exprimat de relația simplă :

$$(\partial G)_{P,T} = 0 \qquad \text{(IV.2,14)}$$

însemnează că :

$$(\Delta G)_{T,P} = 0 \qquad \text{(IV.2,15)}$$

Din această ecuație și din ecuația izotermei lui Van't Hoff se vede că la echilibru va fi valabilă relația :

$$(\Delta G_0)_{T,P} = -RT \ln \frac{a_{C_e}}{a_{A_e} - a_{B_e}} \qquad \text{(IV.2,16)}$$

unde :

$$\frac{a_{C_e}}{a_{A_e} \cdot a_{B_e}} = K \text{ (constanta de echilibru)} \qquad \text{(IV.2,17)}$$

Astfel, ecuația izotermei lui Van't Hoff poate fi scrisă sub forma :

$$\Delta G_{T,P} = -RT \ln K + RT \ln \frac{a_C}{a_A \cdot a_B} \qquad \text{(IV.2,18)}$$

dar $(\Delta G)_{T,P} = -zFE$ și urmează că relația de mai sus devine :

$$zFE = RT \ln K - RT \ln \frac{a_C}{a_A \cdot a_B} \qquad \text{(IV.2,19)}$$

sau :

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C}{a_A \cdot a_B} \qquad \text{(IV.2,20)}$$

Dar în condiția activității = 1, deci în condiția standard, ecuația devine :

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K = E^0 \qquad \text{(IV.2,21)}$$

E^0 reprezentînd tem standard a celulei, adică tem atunci cînd activitățile componenților sînt egale cu unitatea. Astfel se obține relația finală a dependenței tem de concentrație :

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C}{a_A \cdot a_B} \qquad \text{(IV.2,22)}$$

Dependența tem de concentrație poate fi exprimată prin relația generală :

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \Sigma \ln a_i^{\nu_i} \qquad \text{(IV.2,23)}$$

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

unde a_i este activitatea și ν_i este numărul de ioni ce participă la reacție. Dacă se scrie valoarea termenilor raportului RT/F și se trece la logaritmi zecimali :

$$\frac{RT}{F} \cdot 2{,}303 = \frac{8{,}317 \cdot 298{,}16 \cdot 2{,}303}{96\,500} = 0{,}0591 \text{ volți, deci } RT/F \text{ are dimensiunea unui voltaj.}$$

Valorile raportului RT/F ln (10) la diferite temperaturi sînt prezentate în tabelul IV.1.

TABELUL IV.1

Valorile lui $\frac{RT}{F}$ ln 10 de la 0—100°C

t(°C)	RT ln 10/F
0	0,054197
5	0,055189
10	0,056181
15	0,057173
20	0,058165
25	0,059175
30	0,060149
35	0,061141
40	0,062133
45	0,063126
50	0,064118
55	0,065110
60	0,066102
65	0,067094
70	0,068086
75	0,069078
80	0,070070
85	0,071062
90	0,072054
95	0,073046
100	0,074038

La 25°C ecuația (IV.2,23) poate fi scrisă :

$$E = E^0 - \frac{0{,}05914}{z} \Sigma \log a_i^{\nu_i} \qquad \text{(IV.2,24)}$$

Această ecuație poate fi folosită în mai multe feluri. În cazul unui electrolit, ținînd seama de activitatea medie $a_\pm$ ecuație (IV.2,24) devine :

$$E = E^0 - \frac{2RT}{F} \log a_\pm = E^0 - \frac{2RT}{F} m_\pm - \frac{2RT}{F} \ln f_\pm \qquad \text{(IV.2,25)}$$

Scrisă în această formă ecuația permite calculul lui E^0 dacă se scrie pentru $f_\pm$ valoarea calculată cu ajutorul ecuației limită Debye-Hückel pentru coeficientul de activitate, adică :

$$E = E^0 - \frac{2RT}{F} \log m_\pm + \frac{A\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} - \frac{2RT}{F} \qquad \text{(IV.2,26)}$$

sau :

$$E^0 = E + \frac{2RT}{F} \log m_\pm - \frac{2RT}{F} \cdot \frac{A\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \qquad \text{(IV.2,27)}$$

Cunoașterea lui E^0 permite calculul energiei libere standard de formare a oxizilor metalici, sulfurilor, halogenurilor, a reacțiilor redox, deoarece :

$$\Delta G^0 = -zFE^0 \qquad \text{(IV.2,28)}$$

Implicit se ajunge și la determinarea constantei de echilibru :

$$\Delta G^0 = -zFE^0 = -RT \ln K$$

$$\ln K = \frac{zFE^0}{RT} \qquad \text{(IV.2,29)}$$

În felul acesta se poate determina pe cale electrochimică și constanta de disociere a electroliților slabi în special a acizilor și bazelor. Pentru aceasta se folosesc celule de concentrație fără transport ce conțin electrozi caracterizați printr-un înalt grad de constanță. După ce a fost evaluată tem stan-

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

dard (E^0) ecuația (IV.2,25) poate fi folosită pentru determinarea coeficientului de activitate.

$$E = E^0 - \frac{2RT}{zF} \ln m_{\pm} f_{\pm} \qquad \text{(IV.2,30)}$$

Coeficienții de activitate se determină atît pentru soluții apoase și neapoase, cît și pentru săruri topite.

2.3. *Dependența t e m de presiune.* Dependența se deduce direct din dependența de presiune a energiei libere :

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V \qquad \text{(IV.2,31)}$$

sau :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = \frac{\Delta V}{zF} \qquad \text{(IV.2,32)}$$

pentru reacții în care sînt în contact și faze gazoase.

La celulele electrochimice se poate aplica ecuația (IV.2,32) atunci cînd ele sînt constituite din electrozi de gaz. Prin integrarea ecuației (IV.2,32) între 1 și P obținem relația :

$$E_P = E_1 - \frac{1}{zF} \int_1^P V \mathrm{d}P \qquad \text{(IV.2,33)}$$

În cazul gazelor ideale se poate folosi relația :

$$PV = RT \text{ sau } V = RT/P \qquad \text{(IV.2,34)}$$

Din ecuația (IV.2,34) se poate deduce final, ca în cazul gazelor ideale :

$$E_P = E_1 + \frac{RT}{zF} \int_1^P \frac{\mathrm{d}P}{P} \qquad \text{(IV.2,35)}$$

sau :

$$E_P = E_1 + \frac{RT}{zF} \ln P \qquad \text{(IV.2,36)}$$

care arată că tensiunea electromotoare a unei celule ce are electrozi cu gaz, depinde de presiunea gazului la electrozi.

3. CELULE DE CONCENTRAȚIE CU TRANSPORT

Acest tip de celule se formează din electrozi din același metal cufundați în două soluții de concentrații diferite a sării metalului. Soluțiile sînt puse în contact fie direct, fie prin intermediul unui perete poros. Curentul acestui tip de celule se datorește tendinței de uniformizare a concentrației. O astfel de celulă constă din lanțul electrochimic :

$$^{+}\mathrm{Cu}\,|\,\mathrm{CuSO_4}(a_2)\,|\,|\,\mathrm{CuSO_4}(a_1)\,|\,\mathrm{Cu}^{-}$$

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se observă că electrodul din soluția mai concentrată (a_2) este polul pozitiv al celulei, deoarece în soluția mai concentrată ionii metalici trec mai greu în soluție din rețeaua cristalină a metalului electrodului decît în soluția diluată.

În timpul funcționării celulei se realizează transportul electrolitului din compartimentul cu concentrația mai ridicată în cel cu concentrația mai scăzută, deci se tinde spre egalizarea concentrațiilor. Aceste celule se numesc celule de concentrație cu transport. Tensiunea electromotoare a acestei celule este dată de relația :

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 \qquad \text{(IV.3,1)}$$

valorile potențialului de electrod φ_1 și φ_2 fiind date de ecuația de tip Nernst :

$$\varphi_2 = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_2 \text{ și } \varphi_1 = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_1 \qquad \text{(IV.3,2)}$$

de unde :

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} \qquad \text{(IV.3,3)}$$

S-a observat că la contactul dintre două soluții de electrolit de concentrație diferită, apare o diferență de potențial care se numește potențial de contact lichid sau potențial de joncțiune lichidă sau potențial de difuzie, care se notează cu φ_j. În acest fel valoarea tem (E) a celulei deconcentrație cu transport este influențată de φ_j iar ecuația (IV.3,3) va deveni :

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} + \varphi_j \qquad \text{(IV.3,4)}$$

Apariția potențialelor de difuzie se explică astfel [2,3] : într-un electrolit $z - z$ valent introdus în apă, contactul între cele două faze se face la planul $x = 0$ (vezi figura VI.1). Datorită existenței unui gradient de concentrație va începe difuzia ionilor prin acest plan de separare ($x=0$). Doarece mobilitățile ionilor sînt diferite ($U_+ \neq U_-$), viteza lor de difuzie va fi și ea diferită. Astfel, dacă presupunem că $U_+ > U_-$, folosind ecuația Einstein :

$$D = U\,kT \qquad \text{(IV.3,5)}$$

unde D este constanta de difuzie, iar U mobilitatea ionilor, se observă ușor că :

$$D_- < D_+ \qquad \text{(IV.3,6)}$$

Cu alte cuvinte ionii pozitivi vor difuza mai rapid în apă decît ionii negativi. Repartiția lor la timpul t este arătată în figură. Ca urmare, are loc o segregare a sarcinilor și o deranjare a electroneutralității și în consecință în această zonă de segregare spațială a sarcinilor va apare o diferență de potențial electric. Această diferență de potențial electric între două volume unitate x_1 și x_2 (care se opune segregării sarcinilor) este potențialul de difuzie φ_j.

J.O'M. Bockris[3] stabilește valoarea lui φ_j în felul următor. Apariția unui cîmp de electroneutralitate pune problema interacției între fluxurile de deplasare a diferitelor specii, adică difuzia ionilor pozitivi este afectată de difuzia ionilor negativi și viceversa.

Se consideră inițial specia ionică ce difuzează independent de difuzia celorlalte specii. Forța de deplasare în acest caz este gradientul potențialului electrochimic $\mathrm{d}\bar{\mu}_i/\mathrm{d}x$. În acord cu această forță de deplasare expresia

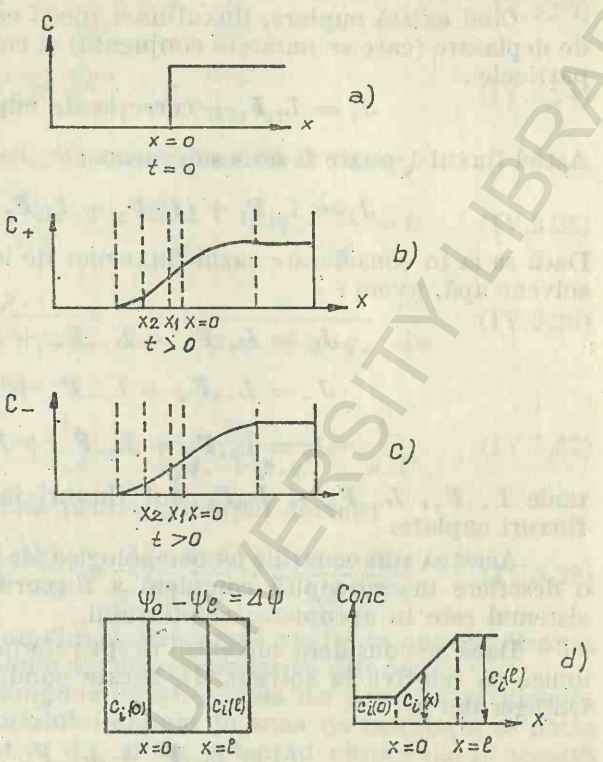


Fig. IV.1. — Variația concentrației anionilor c_- și a cationilor c_+ funcție de distanța x la contactul dintre două faze lichide. *a* reprezintă situația concentrației la timpul $t=0$. *b* și *c* reprezintă repartiția concentrației în zona de interfază la timpul $t>0$. *d* reprezintă profilul concentrației și diferența de potențial electrostatic între două puncte $x = l$ din zona de interfază.

pentru fluxul total de deplasare independentă (J_i) a speciei i este dată de ecuația Nernst-Planck *) :

$$J_i = \frac{i_i}{z_i F} = -\frac{u_i}{z_i F} c_i \frac{\mathrm{d}\bar{\mu}_i}{\mathrm{d}x} \qquad \text{(IV.3,7)}$$

Atunci cînd fluxul i este însă afectat de fluxul speciei j prin cîmpul de electroneutralitate, este necesară modificarea ecuației Nernst-Plank, printr-o corecție de cuplare a fluxului unei specii cu fluxul altei specii :

$$J_i = -\frac{u_i}{z_i F} c_i \frac{\mathrm{d}\bar{\mu}_i}{\mathrm{d}x} + \text{corecția de cuplare} \qquad \text{(IV.3,8)}$$

Pentru înțelegerea acestui proces de transport în care intervin fluxuri cuplate, se folosește termodinamica proceselor ireversibile. Se presupune însă că sistemul rămîne în apropierea echilibrului, adică fluxurile independente sînt considerate proporționale cu forțele de deplasare. Astfel, fluxul independent al speciei ionice 1 dat de ecuația Nernst-Plank va fi scris :

$$J_1 = L_{11} F_1 \qquad \text{(IV.3,9)}$$

*) Vezi capitolul VI.

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde L_{11} este constanta de proporționalitate (fenomenologică) iar F_1 este forța de deplasare.

Cînd există cuplare, fluxul unei specii este proporțional cu forța sa de deplasare (care se numește conjugată) și contribuie la forțele celorlalte particule :

$$J_1 = L_{11}F_1 + \text{corecția de cuplare} \qquad \text{(IV.3,10)}$$

Astfel fluxul 1 poate fi scris sub forma :

$$J_1 = L_{11}F_1 + (L_{12}F_2 + L_{13}F_3 + \ldots) \qquad \text{(IV.3,11)}$$

Dacă se ia în considerare cazul fluxurilor de ioni pozitivi, ioni negativi și solvent apă, avem :

$$J_+ = L_{++}F_+ + L_{+-}F_- + L_{+0}F_0 \qquad \text{(IV.3,12)}$$

$$J_- = L_{-+}F_+ + L_{--}F_- + L_{-0}F_0 \qquad \text{(IV.3,13)}$$

$$J_0 = L_{0+}F_+ + L_{0-}F_- + L_{00}F_0 \qquad \text{(IV.3,14)}$$

unde $L_{++}F_+$, $L_{--}F_-$ și $L_{00}F_0$ sînt fluxuri independente iar restul sînt fluxuri cuplate.

Acestea sînt ecuațiile fenomenologice ale lui Onsager și ele reprezintă o descriere macroscopică completă a fluxurilor ce interacționează cînd sistemul este în apropierea echilibrului.

Dacă se consideră solventul drept referință, se pot aprecia fluxurile ionice ca relative la solvent. În aceste condiții $J_0 = 0$ și ecuațiile lui Onsager devin :

$$J_+ = L_{++}F_+ + L_{+-}F_- \qquad \text{(IV.3,15)}$$

$$J_- = L_{-+}F_+ + L_{--}F_- \qquad \text{(IV.3,16)}$$

În continuare, în condițiile stării staționare, cîmpul de electroneutralitate arată că o cantitate de sarcină pozitivă ce curge într-un volum elementar este egală în mărime și opusă în semn cu cantitatea de sarcină negativă ce curge în același volum :

$$z_+FJ_+ + z_-FJ_- = 0 \qquad \text{(IV.3,17)}$$

Dacă se înlocuiește z_+F și z_-F prin q_+ și q_- și se înlocuiesc J_+ și J_- cu valorile din ecuațiile Onsager :

$$q_+L_{++}F_+ + q_+L_{+-}F_- + q_-L_{-+}F_+ + q_-L_{--}F_- = 0 \qquad \text{(IV.3,18)}$$

sau :

$$F_+(q_+L_{++} + q_-L_{-+}) + F_-(q_+L_{+-} + q_-L_{--}) = 0 \qquad \text{(IV.3,19)}$$

folosind simbolurile :

$$p_+ = q_+L_{++} + q_-L_{-+} \qquad \text{(IV.3,20)}$$

$$p_- = q_+L_{+-} + q_-L_{--} \qquad \text{(IV.3,21)}$$

vom avea : $$p_+F_+ + p_-F_- = 0 \qquad \text{(IV.3,22)}$$

Forțele F_+ și F_- ale fluxurilor independente ale ionilor pozitivi sau negativi sînt gradiente ale potențialelor electrochimice :

$$F_+ = \frac{\mathrm{d}\mu_+}{\mathrm{d}x} + q_+ \frac{\mathrm{d}\varphi_j}{\mathrm{d}x} \qquad \text{(IV.3,23)}$$

$$F_- = \frac{\mathrm{d}\mu_-}{\mathrm{d}x} + q_- \frac{\mathrm{d}\varphi_j}{\mathrm{d}x} \qquad \text{(IV.3,24)}$$

Folosind aceste două expresii, ecuația precedentă se va scrie :

$$p_+ \frac{\mathrm{d}\mu_+}{\mathrm{d}x} + p_+ q_+ \frac{\mathrm{d}\varphi_j}{\mathrm{d}x} + p_- \frac{\mathrm{d}\mu_-}{\mathrm{d}x} + p_- q_- \frac{\mathrm{d}\varphi_j}{\mathrm{d}x} = 0 \qquad \text{(IV.3,25)}$$

sau :

$$-\frac{\mathrm{d}\varphi_j}{\mathrm{d}x} = \frac{p_+}{p_+ q_+ + p_- q_-} \frac{\mathrm{d}\mu_+}{\mathrm{d}x} + \frac{p_-}{p_+ q_+ + p_- q_-} \frac{\mathrm{d}\mu_-}{\mathrm{d}x} \qquad \text{(IV.3,26)}$$

Se poate demonstra că :

$$\frac{p_+}{p_+ q_+ + p_- q_-} = \frac{t_+}{z_+ F} \text{ și } \frac{p_-}{p_+ q_+ + p_- q_-} = \frac{t_-}{z_- F} \qquad \text{(IV.3,27)}$$

Folosind aceste relații, ecuația pentru potențial devine :

$$-\frac{\mathrm{d}\varphi_j}{\mathrm{d}x} = \frac{t_+}{z_+ F} \cdot \frac{\mathrm{d}\mu_+}{\mathrm{d}x} + \frac{t_-}{z_- F} \frac{\mathrm{d}\mu_-}{\mathrm{d}x} = \Sigma \frac{t_i}{z_i F} \frac{\mathrm{d}\mu_i}{\mathrm{d}x} \qquad \text{(IV.3,28)}$$

semnul negativ dinaintea cîmpului electric arată că el este opus în direcția gradienților de potențial chimic ai tuturor ionilor ce difuzează.

Dacă se consideră o lungime infinitezimală $\mathrm{d}x$ paralelă cu direcția cîmpului electric și a potențialului chimic în zona de interfață, se obțin diferența de potențial electric $\mathrm{d}\varphi_j$ și de potențial chimic $\mathrm{d}\mu_i$ în această zonă infinitezimală :

$$-\frac{\mathrm{d}\varphi_j}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x = \Sigma \frac{t_i}{z_i F} \frac{\mathrm{d}\mu_i}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x \qquad \text{(IV.3,29)}$$

$$-\mathrm{d}\varphi_j = \frac{t_i}{z_i F}\,\mathrm{d}\mu_i \qquad \text{(IV.3,30)}$$

$$-\mathrm{d}\varphi_j = \frac{RT}{F} \Sigma \frac{t_i}{z_i}\,\mathrm{d}\ln a_i \qquad \text{(IV.3,31)}$$

aceasta este ecuația diferențială fundamentală pentru potențialul de difuzie care se referă la lungimea $\mathrm{d}x$ din regiunea de interfață. Experimental, la celulele de concentrație se măsoară o diferență de potențial pe întreaga zonă de interfață cuprinsă între limitele $x = 0$ și $x = l$. Această diferență de potențial ($\Delta\psi = \psi_0 - \psi_l$) măsurată, se obține teoretic prin integrarea ecuației diferențiale :

$$\Delta\varphi_j = \varphi_{j,0} - \varphi_{j,l} = \frac{RT}{F} \sum_i \int_{x=0}^{x=l} \frac{t_i}{z_i} \frac{\mathrm{d}\ln a_i}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x = \frac{RT}{F} \sum_i \int_{x=0}^{x=l} \frac{t_i}{z_i} \frac{1}{f_i c_i} \frac{\mathrm{d}f_i c_i}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x \qquad \text{(IV.3,32)}$$

BCU ACENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a integra ecuația trebuie să se cunoască : 1) variația concentrației tuturor speciilor în zona de tranziție $x = 0$; $x = l$; 2) variația f_i funcție de c_i ; 3) variația t_i funcție de c_i.

Acest caz general este prea dificil pentru a fi rezolvat analitic. Se pot rezolva însă cazuri speciale. Astfel se ia coeficientul de activitate $f_i = 1$, iar t_i se consideră constant ; de asemenea se consideră o variație liniară a lui c_i cu distanța. Această din urmă considerație implică relația :

$$c_i(x) = c_i(0) + k_i(x) \tag{IV.3,33}$$

$$\text{și : } \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}x} = \text{const.} = k_i = \frac{c_i(l) - c_i(0)}{l} \tag{IV.3,34}$$

cu aceste presupuneri integrarea devine simplă :

$$-\varphi_j = -\frac{RT}{F} \sum_i \int_{x=0}^{x=l} \frac{t_i}{z_i} \frac{k_i \mathrm{d}x}{c_i(0) + k_i x} = \frac{RT}{F} \sum_i \frac{t_i}{z_i} \int_{x=0}^{x=l}$$

$$\frac{\mathrm{d}[c(0) + k_i x]}{c_i(0) + k_i x} = \frac{RT}{F} \sum_i \left\{ \frac{t_i}{z_i} \ln [c_i(0) + k_i x] \right\}_{x=0}^{x=l} \tag{IV.3,35}$$

$$-\varphi_j = -\frac{RT}{F} \sum_i \frac{t_i}{z_i} \ln \frac{c_i(l)}{c_i(0)} \tag{IV.3,36}$$

Aceasta este ecuația Plank-Henderson pentru potențiale de difuzie. În cazul că $z_+ = z_- = z$ și $c_+ = c_- = c$ ecuația se reduce la :

$$-\varphi_j = \frac{RT}{F}(t_+ - t_-) \ln \frac{c(l)}{c(0)} \tag{IV.3,37}$$

deoarece $t_+ + t_- = 1$

$$-\varphi_j = (2t_+ - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{c(l)}{c(0)} \tag{IV.3,38}$$

Folosind această expresie pentru potențialul de difuzie se poate efectua calculul tem a unei celule de concentrație cu transport. Astfel, dacă se ia celula de concentrație :

$$\underset{\varphi_1}{\mathrm{Ag} \mid \mathrm{AgCl}, \mathrm{NaCl}(c_1)} \; : \; \underset{\varphi_j}{\mathrm{NaCl}(c_2)\mathrm{AgCl}} \mid \underset{\varphi_2}{\mathrm{Ag}}$$

tensiunea sa electromotoare este reprezentată de relația :

$$E = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_j \tag{IV.3,39}$$

dar :

$$\varphi_1 = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\mathrm{Cl}}^1 \tag{IV.3,40}$$

iar :

$$\varphi_2 = -\varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\mathrm{Cl}}^2 \tag{IV.3,41}$$

Dacă se presupune că activitățile ionilor pozitivi Na^+ și negativi Cl^- sînt egale cu activitatea medie $a_{Na^+} = a_{Cl^-} = a_{NaCl}$ se poate aplica

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pentru potențialul de difuzie ecuația (IV.3,38) sub forma :

$$\varphi_j = (2t_+ - 1)\frac{RT}{F} \ln \frac{a^1_{Cl}}{a^2_{Cl}} \qquad \text{(IV.3,42)}$$

Însumarea acestor valori ale potențialelor de semicelulă și a potențialului de difuzie va conduce la expresia :

$$E = 2t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a^1_{Cl}}{a^2_{Cl}} \qquad \text{(IV.3,43)}$$

Dacă se împarte ecuația potențialului de difuzie cu ecuația pentru tem a pilei obținem :

$$\frac{\varphi_j}{E} = \frac{2t_+ - 1}{2t_+} \qquad \text{(IV.3,44)}$$

$$\text{sau : } \varphi_j = E\frac{2t_+ - 1}{2t_+} \qquad \text{(IV.3,45)}$$

Această ecuație arată că potențialul de difuzie depinde atît de numărul de transport al speciilor ce difuzează la interfață cît și de tensiunea electromotoare a pilei.

Valorile potențialului de difuzie pentru unele joncțiuni lichide sînt arătate în tabelul IV.2. Așa cum se observă din acest tabel, potențialul de difuzie este o mărime ce conduce la obținerea unor date eronate asupra valorii exacte a tem deoarece el este înglobat în mod automat în valoarea diferenței de potențial ce se măsoară la pila de concentrație cu transport. Din acest motiv este de dorit ca el să fie exclus sau cel puțin să fie redus la o valoare neglijabilă în timpul măsurătorilor. Cea mai simplă metodă folosită în acest scop este de a introduce o soluție concentrată a unui electrolit între cele două soluții de concentrație diferită (c_1 și c_2) care sînt folosite în cazul pilelor de concentrație cu transport. Astfel, contactul lichid :

$$HCl(c_1)\,|\,NaCl(c_2)$$

poate fi înlocuit prin contactul :

$$HCl(c_1)\,|\,KCl\ \text{saturat}\,|\,NaCl(c_2)$$

în care KCl saturat este „puntea de sare" introdusă pentru a se anula potențialul de difuzie.

TABELUL IV.2

Valori ale lui $\Delta\varphi_j$ la unele joncțiuni lichide

Concentrația	Joncțiunea	$\Delta\varphi_j$ mV
0,1 N	HCl : KCl	+26,78
0,1 N	HCl : NaCl	+33,09
0,1 N	HCl : LiCl	+34,86
0,1 N	KCl : LiCl	+ 8,79
0,1 N	KCl : NaCl	+ 6,24
0,1 N	NaCl : LiCl	+ 2,68

4. CELULE DE CONCENTRAȚIE FĂRĂ JONCȚIUNE LICHIDĂ

Punțile de sare utilizate în celulele galvano-chimice atît pentru a separa componenții reactivi ai elementului, cît și pentru a reduce potențialele de difuzie, introduc totuși un potențial de joncțiune lichidă de mărime necunoscută, astfel că în măsurătorile de termodinamică electrochimică ele trebuie să fie evitate. De asemenea, punțile de sare sînt de nedorit în sistemele de baterii electrice.

Evitarea joncțiunii lichide și a potențialului de difuzie se poate realiza cu ajutorul unei celule galvanice fără joncțiune lichidă, denumită și celulă galvanică fără transport.

O asemenea celulă se realizează prin folosirea unui conector potrivit care să separe fizic cei doi electroliți ai unei celule care conțin mai mult de o fază electrolitică. Acest conector trebuie să aibă proprietăți ionselective și este constituit fie dintr-un electrod metalic central (în care caz celula ce rezultă este o celulă dublă), fie dintr-o membrană ionselectivă lichidă sau solidă [8].

Exemplul unei celule duble este reprezentat de următorul lanț electrochimic [2]:

$$H_2(1\text{ atm})|\underset{E_1}{HCl(c_1)}AgCl(s)|Ag|AgCl(s)\underset{E_2}{HCl(c_2)}|H_2(1\text{ atm})$$

Tensiunea electromotoare a acestei celule este egală cu $E_1 - E_2$, iar reacția ce are loc în semicelula din partea stîngă la trecerea unui faraday este:

$$\frac{1}{2}H_2(1\text{ atm}) + AgCl(s) = HCl(c_1) + Ag \qquad (IV.4,1)$$

și reacția din semicelula din partea dreaptă:

$$HCl(c_2) + Ag = \frac{1}{2}H_2(1\text{ atm}) + AgCl(s) \qquad (IV.4,2)$$

Deoarece în aceste reacții potențialele chimice ale hidrogenului gazos și argintului metalic rămîn neschimbate, variația în energie liberă ΔG a reacției celulei se datorește numai procesului de mutare a unui mol de HCl de la concentrația c_2 și adăugarea lui la c_1 ($HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$):

$$\Delta G = [(\mu_{H^+})_1 - (\mu_{H^+})_2] + [(\mu_{Cl^-})_1 - (\mu_{Cl^-})_2] \qquad (IV.4,3)$$

Cantitățile de soluții în celulă se consideră a fi așa de mari încît mutarea HCl dintr-o parte în cealaltă nu aduce o modificare importantă în concentrație. Astfel, variația în energie liberă este egală cu variația în potențial chimic. Ținînd seama de ecuația ce exprimă valoarea potențialelor chimice:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \qquad (IV.4,4)$$

obținem:

$$\Delta G = RT \ln \frac{(a_{H^+})_1}{(a_{H^+})_2} + RT \ln \frac{(a_{Cl^-})_1}{(a_{Cl^-})_2} \qquad (IV.4,5)$$

sau:

$$\Delta G = RT \ln \frac{(a_{H^+})_1 (a_{Cl^-})_1}{(a_{H^+})_2 (a_{Cl^-})_2} \qquad (IV.4,6)$$

Energia electrică produsă în celulă la trecerea unui faraday este EF.

---

[8] Peter A. Rock, „Electrochemical Cells" etc., în „Special Topics in Electrochemistry" Elsevier, Amsterdam, 1977, p. 81.

Deci ținînd seama că $\Delta G = -EF$

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{H^+})_2 (a_{Cl^-})_2}{(a_{H^+})_1 (a_{Cl^-})_1} \qquad \text{(IV.4,7)}$$

$$\text{sau : } E = \frac{2RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \qquad \text{(IV.4,8)}$$

unde a_2 și a_1 reprezintă activitățile medii ale acidului clorhidric în cele două soluții. Activitățile pot fi înlocuite prin produsele $c \cdot f$ sau m.

$$E = \frac{2RT}{F} \ln \frac{c_2 f_2}{c_1 f_1} \text{ sau } E = \frac{2RT}{F} \ln \frac{m_2 f_2}{m_1 f_1} \qquad \text{(IV.4,9)}$$

Din ecuația (IV.4,9) se observă că la celulele de concentrație fără joncțiune lichidă tensiunea electromotoare depinde de concentrația relativă a celor două soluții, iar funcționarea celulei nu este însoțită de transportul direct al electrolitului de la o soluție la cealaltă. Transportul are loc indirect, ca rezultat al reacțiilor chimice. Într-o asemenea celulă electrozii sînt reversibili în raport cu ionii din electrolit. În cazul prezentat mai sus, un electrod este reversibil în raport cu ionul de hidrogen iar al doilea, în raport cu ionii de clor.

Celule de amalgam. Dacă electrolitul în celula de concentrație fără transport este o sare a unui metal alcalin (KCl), este posibil să se elaboreze un electrod reversibil al metalului alcalin. Acest lucru se poate face prin dizolvarea metalului alcalin în mercur formîndu-se amalgamul diluat al metalului alcalin. Aceasta este mult mai puțin atacat de apă decît metalul pur. Totuși amalgamul poate fi oxidat de oxigenul din soluție și de apă. De aceea, suprafața expusă a amalgamului este continuu reînnoită prin picurare. O asemenea pilă este dată de lanțul electrochimic :

$$Ag|AgCl_s KCl(c_1)|KHg_x|KCl(c_2)AgCl_s|Ag.$$

Celulele de amalgam se utilizează și pentru studiul hidroxizilor alcalini [2,7]. O astfel de celulă este epxrimată de lanțul : H_2(1 atm)|NaOH(c_2)| |$NaHg_x$|NaOH(c_2)|H_2(1 atm) căruia îi corespunde reacția de celulă :

$\frac{1}{2} H_2(1 \text{ atm}) + NaOH(c_1) = H_2O + Na$ în partea stîngă a celulei și :

$H_2O + Na = \frac{1}{2} H_2(1 \text{ atm}) + NaOH(c_2)$ în partea dreaptă a celulei.

Tensiunea electromotoare a acestei pile de amalgam este :

$$E = + \frac{2RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(p_{H_2O})_2}{(p_{H_2O})_1} \qquad \text{(IV.4,10)}$$

unde p_{H_2O} este presiunea de vapori a soluției apoase.

De notat că electrodul de amalgam nu apare în reacția de celulă, astfel că nu este necesar să se cunoască concentrația exactă a sodiului în amalgam.

Conectorii de amalgam diluați pot fi utilizați în anumite cazuri pentru conectarea a doi electrozi de speța a doua într-o celulă fără transport. De

exemplu, electrodul de argint-ferocianură de argint poate fi cercetat în celula [9] :

$$Ag_{(s)}|Ag_4[Fe(CN)_6]_{(s)}|K_4[Fe(CN)_{6(aq)}|K(\underset{0,1\%}{Hg})|KCl_{(aq)}|Hg_2Cl_{2(s)}|Hg_{(l)}$$

care funcţionează pe baza următoarei reacţii de celule :

$$4\,Ag_{(s)} + K_4[Fe(CN)_6]_{(aq)} + 2\,Hg_2Cl_{2(s)} \rightleftharpoons Ag_4[Fe(CN)_6]_{(s)} + 4Hg_{(l)} + 4\,KCl_{(aq)}$$

Conectorii de amalgam nu pot fi utilizaţi pentru sisteme redox deoarece amalgamul metalic reacţionează cu forma oxidată a cuplului redox producînd aşa-numitul scurtcircuit intern. În asemenea cazuri se foloseşte drept conector central o membrană ionselectivă. De exemplu [10], cuplul redox : $[Fe(CN)_6]^{4-}_{(aq)}$ | $[Fe(CN)_6]^{3-}_{(aq)}$ poate fi studiat cu ajutorul următoarei celule fără joncţiune lichidă :

$$Au_{(s)}|K_4[Fe(CN)_6]_{m_2}K_3[Fe(CN)_6]_{m_1}|K(mem)|KCl_{m_3}|Hg_2Cl_{2(s)}|Hg_{(l)}$$

în care K(mem) reprezintă membrana ionselectivă care poate fi de exemplu o sticlă ionselectivă pentru ionii de potasiu (o asemenea sticlă are compoziţia 27 % Na_2O, 5 % Al_2O_3, 68 % SiO_2) sau o membrană lichidă din valinomicină în n-octanol. Cuplul redox cationic poate fi studiat cu ajutorul celulelor fără joncţiune lichidă cu membrană din sticlă ionselectivă pentru ionii de sodiu [11].

Conectorii ionselectivi solizi sînt deosebit de utili pentru studiul la temperaturi ridicate al celulelor galvanice. Astfel, oxidul de ytriu dopat cu oxid de thoriu s-a folosit [12] ca separator ionselectiv într-o celulă pentru studiul proprietăţilor termodinamice ale oxidului de galiu Ga_2O_4 solid. Celula este alcătuită din lanţul :

$$Pt_{(s)}|CO_{(g)},\ CO_{2(g)}|Y_2O_{3(s)},\ THO_{2(s)}|Ga_2O_{3(g)}|Ga_{(l)}$$

Utilizarea celulelor fără joncţiune lichidă are o importanţă crucială pentru studiul electrochimic asupra efectelor izotopice, deoarece în acest tip de experienţă potenţialele de joncţiune lichidă sînt de acelaşi ordin de mărime ca şi efectul izotopic. Rock [13] a utilizat celule fără joncţiune lichidă pentru studiul unor reacţii de schimb izotopic al hidrogenului şi litiului. De exemplu pentru reacţia de schimb izotopic al hidrogenului $D_{2(g)} + 2HX_{(sol)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2DX_{(sol)}$ s-a folosit o celulă de tipul :

$$Pt_{(s)}|D_{2(g)}|DX_{(sol)}|MX_{(s)}|M(Hg)|MX_{(s)}|HX_{(sol)}|H_{2(g)}|Pt_{(s)}$$

Din cele prezentate mai sus se poate trage concluzia că utilizarea conectorilor centrali în celule fără joncţiune lichidă face posibilă studierea unor numeroase reacţii electrochimice, crescînd astfel în ultimul timp interesul pentru astfel de celule galvanice.

5. PILELE GALVANICE, SURSE ELECTROCHIMICE DE ENERGIE ELECTRICĂ

La scurt timp după descoperirea pilei lui Volta, această sursă de energie a fost utilizată de către Nicholson şi Carlisle pentru descompune-

[9] P. A. Rock, R. E. Powell, *Inorg. Chem.*, **3**, 1594 (1964).
[10] R. C. Murray, P. A. Rock, *Electrochim. Acta*, **13**, 969 (1968).
[11] J. Y. Kim, P. A. Rock, *Inorg. Chem.*, **8**, 56 (1969).
[12] K. A. Klinedinst, D. A. Stevenson, *J. Chem. Therm.*, **4**, 565 (1972); **5**, 21 (1973).
[13] P. A. Rock, A. C. S. Symp., Ser. V. 11, *Am. Chem. Soc.*, Washington D. C., 1975, p. 131.

rea apei în hidrogen și oxigen, iar în 1807 de către Davy în experimentele privitoare la descompunerea alcaliilor. În prima jumătate a secolului XIX numeroși cercetători, printre care amintim pe Daniell și Faraday, au depus eforturi pentru a îmbunătăți aceste noi surse de energie, apărînd numeroase tipuri de pile care toate se caracterizau prin puterea foarte mică pe care o dezvoltau.

O etapă importantă în dezvoltarea surselor electrochimice de energie este anul 1859 cînd Planté a inventat acumulatorul cu plumb care are calitatea de a se reîncărca și de a debita puteri mari, putînd fi utilizat astfel ca sursă importantă de energie electrică într-o serie de cazuri practice. În anul 1868 sursele electrochimice de energie se îmbogățesc cu invenția lui Leclanché reprezentată de pila zinc-piroluzită care devine rapid una din cele mai populare surse electrochimice de energie. Sursele electrochimice de energie electrică au putere relativ mică dacă se face raportarea energiei debitate la greutatea sau la volumul lor. Fiind totuși de neînlocuit în numeroase aplicații, practic, s-au depus eforturi foarte mari pentru a li se mări puterea specifică, mai ales în secolul nostru.

Sursele electrochimice de energie se clasifică după tipul de reacție la electrozi, și anume, dacă reacțiile sînt ireversibile sursa se numește pilă primară, iar dacă reacția este reversibilă se numește pilă secundară sau acumulator. În cazul că reactanții sînt transportați tot timpul la electrozi iar produșii de reacție sînt eliminați simultan, sursa devine o așa-numită pilă cu combustibil (denumită și pilă de combustie).

Teoretic, aproape toate elementele chimice sau compușii lor sînt capabile să formeze o pilă galvanică atunci cînd sînt cuplate judicios într-un electrolit potrivit, cu condiția ca reactantul anodic să aibă cel puțin o singură stare de oxidare mai înaltă și astfel să piardă electroni în reacție, iar reactantul catodic să aibă cel puțin o stare de oxidare mai joasă și astfel să cîștige electroni în reacție.

Din variația în energia liberă a reacțiilor se poate calcula tensiunea electromotoare a unei pile, care din punct de vedere tehnic și economic trebuie să fie de ordinul unui volt sau mai mult. În mod obișnuit se face un compromis între nevoia de a obține o tensiune cît mai mare în condițiile debitării unei puteri maxime și a avea în același timp un sistem de electrozi stabil, care să fie compatibil cu un electrolit potrivit.

Eficiența lor termodinamică E_g este de cel puțin 85% și se calculează pe baza ecuației :

$$E_g = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{1 - T\Delta S}{T\Delta H} \qquad \text{(IV.5,1)}$$

iar eficiența unei celule aparente este dată de raportul simplu : E_d/E, în care E_d este tensiunea de descărcare a pilei iar E tensiunea electromotoare în circuit deschis.

Experiența celor 180 de ani cu pilele galvanice a arătat însă că se pot selecționa un număr foarte restrîns de electrozi eficace atît din punct de vedere tehnic și cît economic. Ca anozi s-au folosit în decursul timpului următoarele metale : plumbul, zincul, fierul și cadmiul la care recent s-au mai adăugat magneziul, aluminiul și litiul, iar catozii sînt constituiți mai ales din oxizi de plumb, nichel, mangan, argint, mercur și cupru sau oxigenul însuși. Recent au început să fie utilizați unii compuși organici cu caracter semiconductor (ftalocianinele).

Relațiile dintre potențialele acestor anozi sau catozi pot fi ușor observate cu ajutorul unei diagrame de tip Pourbaix (vezi figura IV.2), în care sînt prezentate valorile potențialelor de echilibru φ^0 ale reacțiilor de electrod funcție de diferitele valori ale pH-ului.

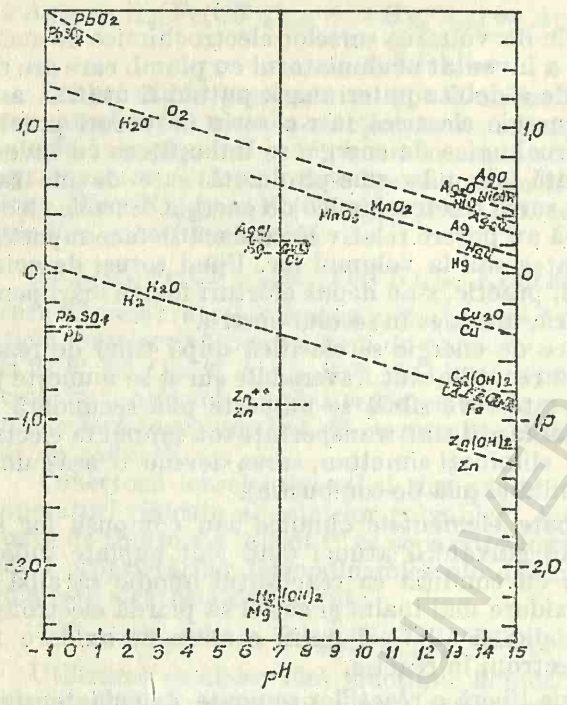


Fig. IV.2. — Diagrama potențial-pH pentru reacții de electrod caracteristice diferitelor pile galvanice.

O explorare a literaturii de specialitate și a patentelor in domeniul surselor electrochimice de energie electrică arată sute de combinații de electrozi ca fiind propuși pentru realizarea de pile aparente.

Totuși, așa cum am arătat și în paragraful precedent, există un număr extrem de redus de surse puse efectiv în funcțiune în cursul timpului. Această situație arată că punerea în funcțiune a unei surse electrochimice de energie eficace din punct de vedere tehnic și economic depinde de o serie de factori. Cei mai importanți sînt următorii :

a) Electrolitul care este conductorul ionic ce transportă curentul în sursă cu ajutorul ionilor. Trebuie să fie stabil chimic în contact cu electrozii și de asemenea să transporte cu ușurință curentul. În acest scop cei mai potriviți electroliți sînt acidul sulfuric și KOH în soluții apoase, în special pentru surse care debitează curenți mari. Pentru surse ce debitează curenți mici se pot folosi ca electroliți, soluții apoase de săruri sau chiar apa de mare.

Toți acești electroliți apoși pun problema deficilă a descompunerii apei în hidrogen și oxigen, ceea ce face restrictivă utilizarea metalelor utilizîndu-se numai cele cu supratensiune ridicată pentru hidrogen.

b) Posibilitatea apariției reacțiilor secundare la electrozi. Reacțiile secundare pot să apară la anodul sau la catodul pilei în prezența unor impurități sau a unor componente de construcție a pilei, ceea ce are ca rezultat descărcarea acestuia. De aceea trebuie să se facă o selecție extrem de riguroasă a materialelor componente ale unei pile pentru a evita riscul

apariției reacțiilor secundare. Această reacție va conduce la o reducere a gamei de materiale ce pot fi utilizate la construcția unei pile.

c) Polarizarea electrozilor. Reprezintă pierderile de tensiune a unei pile în timpul funcționării. Aceste pierderi includ căderile ohmice, polarizarea de difuzie, polarizarea de transfer de sarcină. Excluderea acestora va restrînge și ea gama de materiale utile la construcția pilelor.

d) Structura și forma electrozilor joacă și ea un rol primordial în funcționarea eficientă a unei pile. În mod obișnuit se folosesc electrozi pastați și sinterizați de mare suprafață, care sînt presați pe grătare suport. O grijă deosebită trebuie să fie dată granulozității și purității materialelor componente ale electrozilor. Experiența empirică arată că buna funcționare a unei pile depinde în primul rînd de calitățile fizico-chimice ale electrozilor.

e) Separarea electrozilor. Cele mai multe pile necesită procedee de izolare fizică a electrozilor fără a reduce semnificativ conductibilitatea electrolitului. În acest scop se folosesc separatori. Ei trebuie să asigure conducția ionică, trebuie să reziste la potențiale înalte de oxidare, la temperaturi ridicate și la acțiunea electroliților utilizați.

f) Costul și disponibilitatea materialelor. Din punct de vedere economic costul și disponibilitatea materialelor folosite la construcția unei pile, au o importanță crucială, indiferent de performanțele tehnice ale acesteia. Deci cerința economică elimină extrem de multe combinații tehnice foarte atrăgătoare.

5.1. *Pile primare.* Pilele primare fiind celule galvanice ireversibile, nu se pot folosi decît o singură dată, adică masa activă odată consumată în reacțiile electrochimice donoare de curent, nu mai poate fi recuperată.

În grupa pilelor primare sînt incluse așa-numitele elemente uscate care folosesc electrolit imobilizat, apoi, pilele de rezervă (care sînt pile de putere mare debită în timp scurt și folosesc electrolit lichid foarte conductibil) și pilele cu combustibil.

Fără îndoială cele mai utilizate sînt pilele uscate. Numele derivă din aceea că electrolitul se găsește în formă de gel, sau absorbit pe un anumit material, astfel că pila poate fi utilizată în orice poziție. Acest nume a fost utilizat încă din 1890 pentru a le deosebi de pilele utilizate pînă atunci, în care electrolitul era sub formă lichidă.

Primul și cel mai important membru din această grupă este cunoscuta pilă zinc-piroluzită care este reprezentată de lanțul electrochimic $Zn|NH_4Cl, ZnCl_2|MnO_2$ și descrisă prima oară de Georges Leclanché în 1868. Prima pilă uscată de tip Leclanché a fost produsă de Gassner în 1888, care a introdus și inovația de a utiliza anodul de zinc drept container cilindric pentru întrega pilă. Și astăzi această pilă are cea mai mare utilizare practică.

După anul 1940[14] au fost introduse ca surse electrochimice noi tipuri de pile primare, dintre care menționăm pila lui Ruben : $HgO|KOH|Zn$ din 1940. Pila $MnO_2|KOH|Zn$ a fost introdusă în producție industrială după anul 1960 ca o variantă de mare putere a pilei Leclanché.

Dezvoltarea impetuoasă a microelectronicii mai ales după 1973 a condus la necesitatea utilizării unor surse electrochimice puternice și miniaturizate pentru punerea în funcțiune a calculatoarelor, ceasurilor electronice, dispozitivelor auditive, casetofoanelor și a altor aparate electro-

[14] K. Takahashi, *Electrochim. Acta*, 26, 1467 (1981).

Biblioteca Inst. Politehnic
- IAȘI -

nice. Pe lîngă sursele menţionate mai sus au fost introduse altele noi, ca de exemplu : pila Ag_2O, AgO|KOH|Zn, pila NiOOH|KOH|Zn şi pila de litiu în solvent organic. În acest din urmă caz, modul convenţional de a utiliza electrozii stabili de litiu metalic constă în folosirea de electroliţi care să fie stabili termodinamic faţă de acest metal extrem de reactiv. La temperatura camerei se folosesc în acest scop solvenţi aprotici, de exemplu carbonat de propilenă, în care sînt dizolvate unele săruri de litiu. Electrozii pozitivi ai acestei pile sînt constituiţi dintr-o mare varietate de oxizi, sulfuri sau fluoruri metalice [15] (FeS_2, CuF_2 etc.).

Pentru toate aceste pile, oxizii metalici sus-menţionaţi se folosesc sub formă de pulbere ca material activ pentru catozi şi sînt încorporaţi celulei după ce au suferit o serie de procese tehnologice ce includ amestecarea, matriţarea şi dozarea. În cazul pilelor de zinc cu electrolit alcalin, anodul de zinc este constituit din pulbere amalgamată de zinc în formă gelifiată sau matriţată.

Cu alte cuvinte, electrozii sînt constituiţi dintr-o masă poroasă structurată în aşa fel încît ionii să o poată penetra sau să difuzeze liber prin ea. Porozitatea sa este de 50—70%. Porozitatea şi densitatea specifică aparentă a materialului activ raportată la volumul specific al electrodului sînt factorii care controlează reacţiile chimice ale pilei galvanice.

De aceea studiile privind legătura dintre structura materialelor active (în special cele privitoare la catozii pilei) şi reacţiile electrodice sînt extrem de numeroase. Aici menţionăm mai ales studiile asupra MnO_2 care este materialul catodic cel mai mult utilizat.

O lucrare de sinteză asupra acestui material este prezentată de Kordesch şi colaboratorii [16] într-o lucrare publicată la aniversarea prof. J. Brenet, unul din pionierii studiilor asupra catozilor de bioxid de mangan[17].

5.2. *Pile secundare (acumulatori).* Acumulatorii sînt dispozitive energetice capabile să depoziteze şi să furnizeze, după nevoie, energia electrică printr-un proces de interconversie a energiei chimice şi a energiei electrice. Depozitarea şi interconversia energiei în acumulatori se realizează prin intermediul unei reacţii chimice a cărei direcţie este determinată de direcţia curentului. Schema generală a unei asemenea reacţii este dată de ecuaţia :

$$M_{(Red)+} + O_{(Ox)} \underset{i}{\overset{d}{\rightleftharpoons}} M_{(Ox)} + O_{(Red)} \qquad (IV.5,2)$$

în care M şi O sînt materialele care se oxidează sau se reduc, *d* corespunde reacţiei de descărcare a pilei iar *î* reacţiei de încărcare cu ajutorul unei surse de curent cînd pila devine celulă de electroliză. Materialele M şi O denumite materiale active pot fi metale (M) sau oxizi sau hidroxizi (O).

Capacitatea de descărcare şi acceptarea de sarcină la încărcare, măsurate în amperi oră este direct corelată cu cantitatea de masă activă încorporată în electrozi, în acord cu echivalentul electrochimic derivabil din ecuaţia (IV.5,2) şi cu eficienţa utilizării lor denumită în mod obişnuit coeficient de utilizare.

După ce reacţia de încărcare a transformat complet masa activă la electrozi, curentul de încărcare, va fi consumat în procesele secundare de electroliză a apei producînd hidrogen la catodul celulei de electroliză şi

[15] S. Gilman, Proc. of 16th Power Souces Symp., p. 28 (1974).

[16] K. Kordesch, I. Gossellmann, M. Peri, K. Tomantschger, R. Chemelli, *Electrochim. Acta*, 26, 1495 (1981).

[17] J. Brenet, A. Grund, *C. r. hebd. Seance Acad. Sci. Paris*, 240 1210 (1959).

oxigen la anodul celulei de electroliză. Această stare este cunoscută îndeobște ca supraîncărcare. Această supraîncărcare va produce scăderea conținutului în apă a electrolitului care va determina o scădere a eficienței electrozilor. Din acest motiv, reacțiile secundare de electroliză la cei doi electrozi ai pilei, atît la descărcare cît și la încărcare, constituie un cîmp de cercetare deosebit de important, care are ca scop obținerea unor acumulatori cu calități și randamente energetice îmbunătățite.

Acumulatorii sînt surse de energie familiare și acceptate ca atare în această eră a automobilului, deoarece puterea folosită la pornirea unui automobil este inextricabil legată de acumulator. El este deci o sursă de energie electrică de putere imediat folosibilă nu numai la automobile, dar și în numeroase alte domenii tehnice sau sociale, în care nu există posibilitatea cuplării la rețeaua de energie electrică. Preliminările pentru viitor arată că interesul pentru aceste surse independente de energie nu va scădea, ci din contră, se va intensifica chiar în condițiile unei ere dominate de energia nucleară și energia solară.

Acumulatorii se clasifică fie după utilizare, fie după compoziția chimică a electrolitului. Acest din urmă fel de clasificare este cel mai răspîndit și include cele două tipuri de acumulatori și anume, acizi și alcalini. Acumulatorii acizi de regulă folosesc ca electrolit acidul sulfuric de densitate 1,200—1,280. Densitatea acidului este mai mică pentru acumulatorii staționari și mai mare pentru cei portabili. Acumulatorii acizi folosesc ca masă activă plumbul și bioxidul de plumb, din acest motiv ei se denumesc și acumulatori acizi de plumb. Acești acumulatori pot fi denumiți și după compoziția grătarului anodului care poate fi din aliaj Pb-Sb sau Pb-Ca.

Acumulatorii alcalini folosesc electrolit format din soluție de KOH de concentrație 4—12 N la care se adaugă fie hidroxid de litiu, fie oxid de zinc după tipul de electrozi constituenți. Acumulatorii alcalini se clasifică după natura metalelor constituente a celor doi electrozi. Cei mai importanți acumulatori sînt prezentați în tabelul IV.3.

TABELUL IV.3

Tipul de acumulator	Reacția la electrozi	Tensiunea electromotoare Volți	Densitatea de energie teoretică Wh/kg
$+ PbO_2\|H_2SO_4\|Pb\ (-)$	$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2PbSO_4 + 2H_2O$	2,1	175
$+ NiOOH\|KOH\|Fe\ (-)$	$Fe + NiOOH \overset{KOH}{\rightleftarrows} Fe(OH)_2 + NiO$	1,4	508
$+ NiOOH\|KOH\|Cd\ (-)$	$Cd + NiOOH \overset{KOH}{\rightleftarrows} Cd(OH)_2 + NiO$	1,35	
$+ NiOOH\|KOH\|Zn\ (-)$	$Zn + NiOOH \overset{KOH}{\rightleftarrows} Zn(OH)_2 + NiO$	1,7	580
$+ Ag_2O_2\|KOH\|Zn\ (-)$	$Zn + Ag_2O_2 \rightleftarrows 2Ag + K_2ZnO_2 + 2H_2O$	1,86	

Acumulatorul acid de plumb este de departe cel mai răspîndit dintre toate tipurile menționate. Este utilizat ca sursă de pornire la automobile sau ca sursă pentru alimentarea cu energie nepoluantă a unor mijloace de transport, ca sursă de alimentare a diferitelor instalații, sau ca mijloc de depozitare a energiei electrice produse în perioadele de repaus de către hidrocentrale.

Reacția chimică generală de la electrozi a fost descrisă de Gladstone și Tribe ca o reacție de dublă sulfatare. Ea arată implicarea ionilor dizolvați în funcționarea acumulatorului, reflectată în scăderea concentrației acidului sulfuric în timpul descărcării, ceea ce produce o limitare a performanțelor de funcționare la viteze mari de descărcare cînd migrarea ionilor de sulfat poate deveni un factor limită.

Totuși acest tip de acumulator are cea mai scăzută putere specifică dintre toți cei prezenți în tabel (175 Wh/kg). Din acest motiv au fost și sînt depuse și astăzi eforturi deosebite pentru a crește acest parametru fundamental al unui acumulator.

Creșterea densității de energie reală la un acumulator cu plumb cere în primul rînd reducerea cît mai mult posibil a greutății tuturor materialelor pilei cu excepția celor active. Din acest punct de vedere o contribuție majoră este aceea a reducerii greutății în special a grătarelor pozitive prin utilizarea unor aliaje de Pb-Ca în locul celor de aliaj Pb-Sb. Aliajele de plumb-calciu au o rezistență la coroziune și la autodescărcare mult mai mare decît cele de plumb-stibiu. Introducerea unor grătare și mai ușoare, formate din fibre de carbon și plumb sau din polimeri organici conductori, sînt pe cale să revoluționeze producția acestor importante surse de energie[18,19].

Acumulatorii nichel-fier denumiți și acumulatori Edison după numele inventatorului lor, sînt cei mai vechi acumulatori alcalini utilizați și astăzi mai ales din cauza excepționalei lor durate de viață. Au însă încărcare dificilă și mai ales se autodescarcă ușor. Astăzi acest tip de acumulatori au o răspîndire redusă.

Acumulatorul nichel-cadmiu este cel mai răspîndit dintre toate tipurile de acumulatori alcalini. El a fost descoperit de Jungner [1] în timpul celui de-al doilea război mondial, dar a fost produs pe scară industrială abia după 1960. Are supremația în ceea ce privește alimentarea aparatelor electronice portabile. Acești acumulatori au un proces tehnologic de producție complex iar perfecționările acestui proces se desfășoară rapid în timp. Astfel, se folosește pentru electrodul de nichel : fierul, pe care se depune nichel; electrozi cu porozitate mare numai la suprafața masei active; folosirea pulberii de nichel carbonil cu liant etc.

Încă din 1972 [20] se remarcă progresele realizate în funcționarea pilei însăși. Astfel prin introducerea unui electrod auxiliar de carbon impregnat cu platină, încărcarea pilei se poate face foarte rapid. De asemenea electrozii auxiliari sînt introduși în pilă pentru a asigura recombinarea gazelor formate în timpul încărcării.

Acumulatorul nichel-zinc este deosebit de promițător dacă ținem seama de faptul că puterea sa specifică este de 550W/h kg și mai ales de faptul că zincul este cel mai reactiv metal care poate fi depus catodic din soluții apoase. Din acest motiv au fost efectuate studii extensive care au permis realizarea de electrozi de zinc capabili să permită 300—500 cicluri de încărcare a acestui tip de pilă [21,22].

Problema dificilă pe care o pune electrodul de zinc la încărcare, o reprezintă formarea depunerilor dendritice de zinc care perforează sepa-

[18] L.R.Mc Coy, „Advanced Electrochimical Energy Systems", în „Special Topics in Electrochemistry", editor P. A. Rock, Elsevier, Amsterdam 1977, p. 1—34.
[19] J. L. Weininger, C. R. Morelock, *J. Electrochem Soc.*, 122, 1161 (1975).
[20] H. Togawa, *J. Appl. Electrochem.*, 2, 251 (1972).
[21] Kirk Othmer, „Enciclopedia of chemical Technology", vol. 3, Wiley, N.Y., 1964, p. 161.
[22] S. Groso, *Energy Conversion*, 15, 95 (1976).

ratorii și modifică forma electrozilor după cicluri repetate de încărcare cu pierderea progresivă a capacității. De altfel de aici rezultă și ciclul redus de încărcări față de acumulatorii de nichel-cadmiu sau nichel-fier, care după cum am arătat mai sus, au demonstrat o comportare perfectă la mii de cicluri de încărcare.

Acumulatorul argint-zinc are puterea specifică cea mai mare dintre toate tipurile de acumulatori ce se produc la scară comercială după anul 1960. Scăderea tensiunii de descărcare este redusă în timpul funcționării și sînt posibile descărcări rapide cu acest acumulator. Este ușor și foarte compact, are o durată de funcționare apreciabilă, pînă la 200 cicluri de încărcare. Este însă costisitor și din acest motiv are o răspîndire mai mică.

În afara pilelor primare și secundare descrise mai sus, se mai produc sau sînt în studiu un număr important de alte pile. Importanța lor economică este cel puțin pînă în momentul de față net sub cea a pilelor deja menționate. Din acest motiv vom menționa cîteva din aceste surse electrochimice de energie.

Pilele cu combustibil, descrise și la începutul acestui subcapitol, constituite din electrozi poroși bifazici sau trifazici cu mare activitate catalitică au caracteristic faptul că permit oxidarea combustibilului la anodul pilei, combustibil care are acces în mod continuu la suprafața catalitică iar produșii de reacție sînt îndepărtați în mod continuu. La catodul pilei are loc reacția de reducere a unui depolarizant care pentru numeroase pile este oxigenul.

Dintre cele mai cunoscute pile cu combustibil menționăm pila hidrogen-oxigen în care combustibilul este hidrogenul iar oxigenul sau aerul este depolarizantul. Ca electrolit în această pilă se folosește KOH concentrat. Această pilă elaborată de Bacon are o utilizare în industria aerospațială în special la alimentarea cu energie electrică a unor sateliți sau nave cosmice. Tot în această grupă intră și pila cu metanol precum și pila cu decanol fie cu electrolit acid, fie cu electrolit alcalin. Pilele cu combustibil în care s-au pus mari speranțe la începutul anilor '70 s-au dovedit a avea o slabă eficiență economică, astfel că practic acum interesul pentru ele, cel puțin în secolul nostru, a scăzut foarte mult.

În afara pilelor cu combustibil, în ultima vreme au fost puse în funcțiune și alte tipuri de pile ca de exemplu pila la temperaturi ridicate sodiu-sulf [23] a cărei putere specifică este de 793 Wh/kg, care folosește ca electrolit solid β-alumina.

În concluzie, se poate aprecia că efortul epocii actuale pentru noi surse de energie a creat și baza pentru dezvoltarea și progresul în sistemele de energie electrochimică.

În același timp trebuie subliniat că aceste noi sisteme sînt confruntate cu mari dificultăți atît în realizarea lor practică cît și în domeniul costului lor. Din acest motiv se depun și acum mari eforturi, în care sînt implicate sume importante, pentru a depăși problemele extrem de complexe legate de cinetica proceselor electrodice, coroziunea și compatibilitatea materialelor folosite la construcția pilelor.

---

[23] C. A. Levine, 10th Intersociety Energy Conversion Enginering New York. p. 621 (1976).

Potențialul de electrod reprezintă diferența de potențial ce apare între un electrod și electrolit, ca urmare a schimbului de sarcini electrice ce are loc între ele. Această diferență de potențial se datorează faptului că potențialul chimic al ionilor metalici în soluție este diferit de cel al ionilor din metal (metalele pot fi considerate și ele ionizate). Ionii metalici trec din faza în care potențialul chimic este mai mare, în faza în care potențialul chimic este mai mic. Dacă de exemplu, potențialul chimic al ionilor din rețeaua cristalină a metalului este mai mare decît al ionilor de metal din soluție, ionii metalici vor trece din metal în soluție. Dar deoarece electronii din metal nu pot trece în soluție odată cu ionii, metalul care inițial era neutru, rămîne încărcat cu sarcini negative ce vor exercita o atracție asupra ionilor trecuți în soluție. În consecință, în zona dintre cele două faze se va forma un strat compus din ioni metalici, în faza lichidă (soluție de electrolit) și electroni în fază solidă (metal), strat ce se numește strat dublu electric a cărui grosime variază între $10^{-4} - 10^{-7}$ cm, iar ca o consecință a acestei segregări de sarcini în zona stratului dublu va apărea o diferență de potențial electrostatic.

Diferența de potențial electrostatic ce apare la stratul dublu electric dintre un metal și soluția de electrolit în care acesta se află imersat, se numește potențial de electrod.

Apariția potențialului de electrod a fost explicată de către Nernst, prin conceptul de tensiune (presiune) de dizolvare electrolitică datorită căreia metalele trec în soluție sub formă de ioni. Deoarece noțiunea de tensiune de dizolvare poate da naștere la confuzii, este mai rațional să se determine expresia pentru potențialul de electrod pe baza conceptului de potențial chimic.

Potențialul de electrod poate fi calculat ușor din condiția generală de exchilibru, după care, la echilibru, lucrul maxim util $W = 0$. În acest caz, ionii, în afara efectuării lucrului chimic care se datorește potențialului termodinamic, efectuează și un lucru electric datorită diferenței de potențial electrostatic existent în stratul dublu. Echilibrul se stabilește pentru o diferență de potențial φ (potențial de electrod) la care suma lucrului dat de potențialul chimic și lucrului electric este egală cu zero, adică :

$$W = \Delta\mu - zF\,\Delta\psi = 0 \qquad \text{(IV.6,1)}$$

unde $\Delta\mu$ este lucrul chimic (potențialul termodinamic), iar $zF\Delta\psi$ lucrul electric (potențialul electrostatic). Potențialul de electrod pentru reacții de tip ion în soluție — ion înglobat în metal se calculează astfel. Pentru echilibru :

$$Me^{z+} \rightleftharpoons Me$$

se poate scrie relația :

$$\Delta\mu_{Me} = -zF\Delta\psi \qquad \text{(IV.6,2)}$$

în care :

$$\Delta\psi = \psi_M - \psi_s = \varphi \qquad \text{(IV.6,3)}$$

în care ψ_M este potențialul electrostatic al ionului din metal, iar ψ_s potențialul electrostatic al ionului în soluție.

Potențialul chimic al ionului metalului în rețea este un potențial chimic standard μ^0 mai mic decît potențialul chimic al ionilor în soluție. Potențialul chimic al ionilor în soluție este :

$$\mu^0 + RT \ln a_{Me^{z+}} \qquad \text{(IV.6,4)}$$

deci :

$$\Delta\mu_{Me} = \mu^0 - \mu'^0 - RT \ln a_{Me^{z+}} \qquad \text{(IV.6,5)}$$

Substituind ecuația (IV.6,5) în (IV.6,2) se obține :

$$\mu^0 - \mu'^0 - RT \ln a_{Me^{z+}} = -zF\varphi \qquad \text{(IV.6,6)}$$

sau :

$$\varphi = -\frac{\mu^0 - \mu'^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} \qquad \text{(IV.6,7)}$$

unde $\frac{\mu^0 - \mu'^0}{zF} = \varphi^0$ este potențial standard de electrod corespunzător pentru metalul introdus într-o soluție ce conține ionii în concentrație egală cu unitatea). Ținînd seama de expresia pentru potențialul standard de electrod, ecuația (IV.6,7) devine :

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} \qquad \text{(IV.6,8)}$$

care este ecuația lui Nernst pentru potențialul de electrod. Această ecuație corespunde echilibrului unui metal față de ionii săi :

$$Me^{z+} + ze_0 \rightleftharpoons M \qquad \text{(IV.6,9)}$$

Dacă electrodul este în echilibru cu anionii (X^-) :

$$X + ze_0 \rightleftharpoons X^{z-} \qquad \text{(IV.6,10)}$$

se ajunge la o ecuație similară, dar deoarece z este negativ, se schimbă semnul dinaintea termenului logaritmic :

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{anion} \qquad \text{(IV.6,11)}$$

Întrucît pentru numeroase reacții electrodice de echilibru, potențialele standard (φ^0) sînt tabelate, se poate calcula valoarea potențialului de electrod în conformitate cu ecuația Nernst, dacă se scriu valorile constantelor implicate în această ecuație și dacă se trece la logaritmii zecimali :

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{1{,}983 \times 10^{-4}\, T}{2} \log a_{ion} \qquad \text{(IV.6,12)}$$

care la 25°C devine :

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0{,}059}{2} \log a_{ion} \qquad \text{(IV.6,13)}$$

6.1. *Potențialul absolut de electrod.* Pentru a înțelege mai bine semnificația conceptului de potențial de electrod este necesară o privire mai

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

atentă asupra chestiunii definirii potențialului în faze materiale [24]. Fie faza materială α și un punct (x) în interiorul său (figura IV.3).

Potențialul într-un punct (x) al fazei materiale este lucrul efectuat pentru a aduce o particulă (a) în acel punct de la infinit. Deoarece în cazul fazelor materiale, particulei îi sînt caracteristice atît interacții de

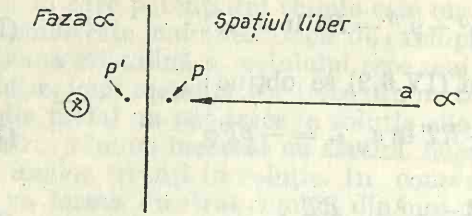


Fig. IV.3. — Apariția potențialului electrostatic între două faze materiale (vezi explicația în text).

distanță mică (interacții chimice specifice) cît și interacții de distanță mare (interacții electrostatice nespecifice) cu mediul material, lucrul de interacție se poate considera ca potențialul electrochimic al particulei (a) în punctul (x). Potențialul electrochimic al speciaei „a" din faza α se notează $\overline{\mu}_{\alpha}$. Acest potențial se poate descompune în două contribuții: una chimică și una electrostatică. Contribuția chimică este potențialul chimic ce reprezintă interacția la distanțe mici. Contribuția electrostatică este reprezentată de forțele coulombiene de interacție la distanță mare dintre particulă și orice altă sarcină suficient de îndepărtată pentru a nu fi implicată în interacții de distanță mică. Dacă specia „a" are ca sarcină $z_a e$, contribuția electrostatică de distanță mare poate fi scrisă sub forma $z_a e \varphi_{\alpha}$, în care potențialul electrostatic φ_{α} este cunoscut sub numele de potențial intern sau interior. Mai general, cantitatea $\varphi(x)$ reprezintă potențialul intern în poziția x din interiorul fazei materiale (vezi fig. IV.3). Potențialul intern este independent de natura speciei transportate. Deci potențialul electrochimic al speciei „a" în punctul x al fazei materiale poate fi exprimat prin:

$$\overline{\mu}_{\alpha} = \overline{\mu}_{\alpha} + z_a e \varphi_{\alpha} \qquad \text{(IV.6,14)}$$

Într-o fază de compoziție uniformă, μ_{α} este constant și deoarece condiția de echilibru cere ca μ_{α} să fie constant, în mod implicit și φ_{α} este constant. În figura IV.3 se observă că dacă particula „a" este adusă prin vid de la infinit la punctul P în afara fazei α, lucrul efectuat este egal cu $z_a e \psi(P)$. Mărimea ψ poartă numele de potențial extern sau exterior. Este de remarcat că punctul P este așezat la o distanță suficient de mare încît să nu intre în operație forțele de interacție de distanță mică (forțele de imagine și μ_{α}). Dacă se ia în considerație punctul P' din interiorul fazei α, acestuia îi corespunde potențialul $\varphi(P')$ care este egal cu φ_{α}, deoarece φ_{α} este constant în toată faza materială α. O analiză a situației în punctele P și P' arată că potențialele în aceste două puncte nu sînt egale, deoarece la zona de inter-

[24] H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, „Physical Chemistry", vol. IX, A și B, Academic Press, N.Y., 1970.

față între faza α și vid se formează un strat electric dublu ce creează o diferență de potențial între P și P'.

$$\varphi_\alpha - \psi(P) \equiv \varphi_\alpha - \psi_\alpha \equiv \chi_\alpha \qquad \text{(IV.6,15)}$$

Diferența de potențial produsă de stratul dublu dintre P și P' se numește potențialul de suprafață al fazei $\alpha(\chi_\alpha)$.

Se poate defini și un potențial real α_a^α al fazei materale α, reprezentat de valoarea specială a lui $\overset{}{\underset{a}{\mu}}_\alpha$ cînd faza α este pusă la masă, adică atunci cînd ψ_α este zero :

$$\alpha_a^\alpha = \overset{}{\underset{a}{\mu}}_\alpha + z_a e \chi_\alpha \qquad \text{(IV.6,16)}$$

Pornind de la aceste tipuri de potențial se pot defini alte potențiale între fazele materiale α și β. Diferența de potențiale exterioare $\psi_\alpha - \psi_\beta = {}^\alpha\Delta^\beta\psi$ se numește diferență de potențial Volta. Această diferență de potențial nu include contribuția stratului electric dublu.

Diferența de potențiale interioare $\varphi_\alpha - \varphi_\beta = {}^\alpha\Delta^\beta\varphi$ se numește potențial Galvani care include și contribuția stratului electric dublu.

Dintre aceste mărimi sînt măsurabile potențialul exterior și diferența de potențial Volta, iar diferența de potențial Galvani este măsurabilă numai în cazul fazelor de compoziție identică. Potențialul de suprafață, potențialul real, potențialul interior și diferența de potențial Galvani între faze de compoziție diferite, sînt mărimi nemăsurabile.

Dacă se ia în considerare potențialul de electrod care reprezintă diferența de potențial între un electrod și soluția de electrolit, se vede că el poate fi asimilat cu diferența de potențial între două faze materiale α și β și anume, poate fi asimilat cu diferența de potențial Galvani.

Așadar, pentru electrozii singulari, potențialul de electrod reprezintă diferența de potențial Galvani, care este diferența potențialului electric intern dintre electrod și soluția de electrolit. În consecință este o mărime nemăsurabilă.

O examinare mai îndeaproape a echilibrului la interfață arată că dacă o substanță neutră este capabilă să treacă liber de la o fază la alta, condiția de echilibru se atinge numai atunci cînd potențialul chimic al acestui component este același în ambele faze. În sisteme electrochimice în care numai un singur tip de transportor de sarcină poate traversa interfața, egalitatea potențialului electrochimic $\overline{\mu}_i$ trebuie să fie atinsă înainte ca fazele să fie în echilibru. Acest potențial depinde nu numai de potențialul chimic al sarcinii (i) μ_i ci și de potențialul Galvani al fazei :

$$\overline{\mu}_i = \mu_i + z_i F^\alpha\Delta^\beta\varphi \qquad \text{(IV.6,17)}$$

De exemplu, pentru un sistem electrodic metalic simplu de tipul :

$$M^+(l) + e \rightleftharpoons M(s) \qquad \text{(IV.6,18)}$$

în care „l" reprezintă faza lichidă (electrolitul) iar „s" faza solidă (metalul), diferența de potențial Galvani la echilibru este de forma :

$${}^s\Delta^l\varphi = \Delta\varphi_s - \Delta\varphi_l = \frac{\mu_l - \mu_s}{z_i F} \qquad \text{(IV.6,19)}$$

în care μ este potențialul chimic pentru ionii purtători de sarcină în cele două faze la echilibru.

Deoarece potențialul Galvani nu poate fi măsurat, nici diferența de potențial chimic $\mu_1 - \mu_s$ a speciei încărcate în cele două faze nu poate fi determinată. Aceste dificultăți conduc la definiția convențională a potențialului singular de echilibru (sau potențial absolut de electrod) ca fiind diferența de potențial Galvani între faze singulare. Dacă potențialul absolut de electrod este o mărime nemăsurabilă, se pune întrebarea ce fel de diferență de potențial este exprimată în ecuația lui Nernst pentru potențialul de electrod? Potențialul de electrod de tip Nernst reprezintă o diferență de potențial între doi electrozi, cu alte cuvinte o diferență de potențial în care intervin cel puțin două interfaze materiale.

Problema evaluării potențialelor de electrod singulare va fi esențial rezolvată numai atunci cînd se va putea găsi un electrod a cărui diferență de potențial la interfața metal-soluție de electrolit să fie zero (electrod de nul). Combinația acestui electrod de nul cu un alt electrod într-o celulă galvanică va da tensiunea electromotoare ce reprezintă chiar potențialul de electrod al celui de-al doilea electrod. Pînă astăzi încă nu s-a putut găsi un asemenea electrod (Încercările făcute cu electrodul picător de mercur nu au dat rezultate satisfăcătoare).

6.2. *Determinarea potențialului de electrod. Electrodul standard de hidrogen.* Din cele arătate mai sus reiese deci în mod clar că este imposibil să se măsoare direct diferența de potențial dintre metal și soluția cu care este în contact și în consecință este imposibil să se măsoare direct potențiale de electrod singulare. Pentru măsurarea experimentală a potențialului de electrod, totdeauna se folosește o combinație de doi electrozi singulari care, așa cum am arătat mai înainte, constituie o celulă galvanică.

Diferența de potențial între electrozii unei celule galvanice reversibile (tensiunea electromotoare) se măsoară prin metoda compensației, astfel că în circuitul său exterior celula nu debitează curent electric. Trebuie spus de asemenea că tensiunea electromotoare este singura mărime măsurabilă experiemental.

Tensiunea electromotoare între doi electrozi poate fi considerată ca diferența de potențial Galvani a două fire metalice identice atașate electrozilor celulei, și se poate aprecia că în realitate este compusă din două sau chiar mai multe potențiale Galvani ce apar la interfețele individuale ale electrozilor. În concluzie se poate preciza că valoarea limită a diferenței de potențial electric între electrozii unei celule galvanice (cînd valoarea curentului prin celulă este egală cu zero) se numește tensiune (forța) electromotoare, mărime ce se notează cu litera E.

Potențialul de electrod φ al unui electrod (numit uneori și potențial de semicelulă) se definește ca tensiunea electromotoare a unei celule în care un electrod este electrodul saturat de hidrogen.

În adevăr, în absența unui electrod de nul precis, Nernst a sugerat că modul cel mai simplu și precis de a măsura potențialul de electrod este acela de a folosi un electrod de referință în combinație cu electrodul al cărui potențial se măsoară. Nernst a ales ca electrod de referință pentru determinarea potențialelor de electrod, un electrod de platină platinată saturat cu hidrogen uscat, la presiunea de o atmosferă în soluție apoasă ce conține ioni de hidrogen a căror activitate în soluție este egală cu unitatea. Acest electrod se numește electrod de hidrogen al cărui potențial standard de electrod a fost considerat de Nernst în mod arbitrar a fi egal cu zero la toate temperaturile.

Electrodul de hidrogen exprimat prin lanțul electrochimic $Pt/H_2/_{1atm}/H^+$ are la bază reacția de echilibru :

$$1/2\ H_2 \rightleftharpoons H^+ + e \qquad \text{(IV.6,20)}$$

Căruia îi corespunde următoarea ecuație de tip Nernst pentru potențialul de electrod :

$$\varphi_{H_2,H^+} = \varphi^0_{H_2} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{(P_{H_2})^{1/2}} \qquad \text{(IV.6,21)}$$

în care $\varphi^0_{H_2} = 0$ prin convenție și corespunde $a_{H^+} = 1$ și $P_{H_2} = 1$ la toate temperaturile.

Acest electrod cu gaz este perfect reversibil avînd un potențial ce nu variază în limite mai mari de 0,1 mV chiar dacă prin el trece un curent electric (nu prea mare), fapt care permite includerea lui în categoria electrozilor numiți ideal nepolarizabili.

Un electrod de hidrogen modern este construit dintr-un pat de paladiu încărcat cu hidrogen sub formă de hidrură de paladiu ($PdH_{0,3}$). Acest electrod în pat de paladiu are un potențial mai pozitiv cu 50 mV decît electrodul standard de hidrogen. El are avantajul că cedează puțin hidrogen în soluție (10^{-2} atm la echilibru) și nu necesită alimentarea continuă cu hidrogen pur în timpul măsurătorilor.

6.2.1. *Electrozi de referință.* Orice electrod al cărui potențial este reproductibil și invariabil în timp, poate fi calibrat față de electrodul de hidrogen și folosit în locul acestuia ca electrod de referință. Pe lîngă această condiție fundamentală, electrozii de referință pentru a putea fi folosiți ca atare în condiții date, trebuie să îndeplinească și următoarele deziderate : a) să funcționeze în sistemul de lucru ; b) să nu influențeze sistemul de lucru ; c) să fie compatibili cu instrumentația cu care se efectuează măsurarea potențialului.

Pe lîngă electrodul de hidrogen care este electrodul standard de referință, sînt folosiți și alți electrozi[5,25] :

a) Electrozi de referință în raport cu anionul Cl^-. Constau dintr-un metal și clorura greu solubilă a acestuia în contact cu o soluție de electrolit ce conține anionul Cl^-. Electrozii cel mai des întîlniți, din această grupă, sînt următorii :

— electrodul de calomel ce constă din mercur acoperit cu calomel (Hg_2Cl_2) și care este în contact cu o soluție de KCl. Reacția globală de echilibru a electrodului este :

$$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^- \qquad \text{(IV.6,22)}$$

— electrodul de argint-clorură de argint alcătuit din platină argintată și acoperit cu clorură de argint, introdus în soluție de KCl și are la bază reacția de echilibru :

$$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^- \qquad \text{(IV.6,23)}$$

Acești electrozi introduși în soluție de KCl saturată au următoarele potențiale de electrod față de electrodul de hidrogen :

$Hg|Hg_2Cl_2$, KCl sat. $\quad E = +241$ mV ; $\quad (dE/dt)$ mV/grdC $= +0,22$ mV

Ag/AgCl, KCl (a = 1) $\quad E = 222$ mV ; $\quad (dE/dt)$ mV/grdC $= 0,213$ mV

[25] R. G. Bates , „Techniques of Electrochemistry", vol. 1, editor E. Yeager, Wiley, N. Y., 1972, p. 11—42.

În aceste ecuații termenii ai doilea din partea dreaptă sînt coeficienții de temperatură ai electrozilor, care se exprimă în mV/°C.

Acești electrozi, în formă comercială, au o rezistență electrică interioară apreciabilă, neputînd fi folosiți în circuite de măsură de impedanță scăzută. De asemenea ei cedează clorura de potasiu în soluțiile de lucru impurificîndu-le. Această incovenienţă se elimină prin izolarea electrodului de soluția de lucru prin frită de sticlă sau punte de sare.

b) Electrozi redox. Dacă se studiază sisteme redox caracterizate prin curent de schimb apreciabil, se pot folosi ca referință metale nobile (Pt,Au) introduse în aceeași soluție.

c) Electrozii cationici (electrozi permselectivi). În ultima vreme au fost elaborați electrozi reversibili numai în raport cu anumiți anioni sau mai ales cationi. Ei sînt deosebit de utili pentru dozarea cationilor în soluție, sau ca electrozi de referință în soluții cu concentrația cationilor constantă. Ei au o rezistență internă foarte ridicată ($>10^6\Omega$) și deci necesită o instrumentație de măsură corespunzătoare.

d) Electrozi oxidici utilizați mai ales în sisteme puternic alcaline sau la temperaturi ridicate. În această grupă sînt folosiți mai ales oxizii de argint, mercur și stibiu.

6.3. *Semnul potențialului de electrod.* Pentru a determina potențialul necunoscut al unui electrod, acesta se conectează cu un electrod de referință. Tensiunea electromotoare (E) a celulei alcătuită cu acești doi electrozi și raportată la electrodul standard de hidrogen este potențialul electrodului necunoscut.

Deoarece voltajul care se măsoară la o celulă galvanică este un număr pozitiv, relația sa cu potențialul de electrod singular este :

$$E = \varphi_+ - \varphi_- \qquad \text{(IV.6,24)}$$

unde φ_+ se referă la electrodul mai pozitiv iar φ_- la electrodul mai negativ. Pentru stabilirea semnului algebric al electrodului există două convenții[2] : 1) convenția Nernst-Lewis-Latimer sau convenția americană, care este bivariantă ca semn și 2) convenția Gibbs-Oswald-Stockholm sau convenția europeană care este invariantă ca semn. În 1953, Uniunea Internațională pentru Chimie Pură și Aplicată (IUPAC) a recomandat (la sesiunea de la Stockholm) ca semnul potențialului de electrod să se dea în conformitate cu convenția europeană. Astăzi această recomandare IUPAC este unanim acceptată de electrochimiști.

În convenția americană, semnul tensiunii electromotoare E, înțeleasă ca potențial de electrod sau potențial de semicelulă (raportat la electrodul de hidrogen), este determinat de semnul variației în energie liberă ΔG^0 a reacției de semicelulă (care transferă z Faraday de sarcini pozitive prin interfața electrodului) scrisă de la stînga la dreapta, folosind cunoscuta relație :

$$\Delta G^0 = -zFE$$

Astfel tensiunea electromotoare E este bivariantă ca semn adică, odată cu inversarea reacției de semicelulă se schimbă semnul lui ΔG^0 și în mod implicit și semnul lui E, cu toate că polaritatea la aparatul de măsură nu se schimbă. De aceea E poate fi definită ca tensiune electromotoare de oxidare (potențiale de oxidare) sau tensiune electromotoare de reducere (potențiale de reducere), după cum reacția de semicelulă este scrisă în direcția oxidării anodice sau în direcția reducerii catodice.

În literatura electrochimică americană mai veche și mai ales în cunoscuta lucrare asupra potențialelor de oxidare a lui W.M. Latimer se folosesc potențialele de oxidare [4].

În convenția europeană semnul potențialului de electrod este determinat de polaritatea sa observată la instrumentul de măsură atunci cînd măsurătoarea se face cu electrodul standard de hidrogen, așa cum se observă din celulele următoare :

$$(+)\ Pt|H_2|H^+||Zn^{++}|Zn(-) \qquad E_{Zn} = -0{,}76\ V$$

$$(-)\ Pt|H_2|H^+||Cl^-, Cl_2|Pt\ (+) \qquad E_{Cl_2} = +1{,}36\ V$$

Deoarece semnul potențialului de electrod așa cum se măsoară la aparatul de măsură este invariant iar energia liberă ΔG^0 este bivariantă ca semn, în convenția europeană trebuie ca întotdeauna ecuația de echilibru pentru fiecare din electrozii celulei reversibile să fie scrisă ca o reducere. În cazul celulei cu electrodul de zinc vom avea :

$$Zn^{++} + H_2 \rightleftharpoons Zn + 2H^+ \qquad (IV.6{,}25)$$

pentru care $\Delta G^0 = +35{,}05$ kcal·mol^{-1}.
În ecuația de echilibru, atît reacția din dreapta cît și cea din stînga sînt scrise ca reacții de reducere. Astfel, reacția din stînga se referă la electrodul de metal :

$$Zn^{++} + 2e \rightleftharpoons Zn \quad \text{cu} \quad \varphi^0_{Zn}\ (\text{sau}\ E^0_{Zn}) \qquad (IV.6{,}25')$$

iar reacția din dreapta ecuației (IV.6,25) este reacția de reducere a hidrogenului :

$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2 \text{ cu } \varphi^0_{H_2} = 0 \qquad (IV.6{,}26)$$

Ținînd seama că $\Delta G^0 = -zFE$ și de faptul că în convenția europeană ecuația de semicelulă se scrie pentru reacția de reducere, potențialul de electrod notat fie cu φ^0, fie cu E^0 față de electrodul standard de hidrogen, se calculează astfel :

$$E^0_{Zn}(\varphi^0_{Zn}) = -\frac{\Delta G^0}{zF} = -\frac{(+35{,}050)}{2\times 23{,}060} = -0{,}76\ V \qquad (IV.6{,}27)$$

În cazul celulei cu electrod de clor reacția de semicelulă și semnul potențialului se scriu astfel :

$$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^- \quad \text{cu} \quad \varphi^0_{Cl_2}(E^0_{Cl_2}) = +1{,}36\ V \qquad (IV.6{,}28)$$

O formulare oarecum diferită de cea a convenției IUPAC este aceea a Comitetului Internațional de Termodinamică și Cinetică Electrochimică (CITCE) din 1967 [26–29].

Astfel, mărimea măsurată, tensiunea electrică U a celulei, se definește ca diferența $\varphi_d - \varphi_s$, unde d și s se referă la conductorii de cupru

---

[26] I. A. Cristiansen, M. Pourbaix, Compt. rend. 17th Conf. IUPAC Stockholm, p. 82–84 (1953).
[27] P. Van Rysselberghe, *Electrochim. Acta*, 9, 1343 (1964).
[28] P. Van Rysselberghe, *Electrochim. Acta*, 8, 543 (1963).
[29] P. Van Rysselberghe, R. Defay, N. Ibl, E. Lange, E. Levart, G. Milazzo, G. Valensi, *Electrochim. Acta*, 12, 748 (1967).

ataşaţi electrodului drept şi respectiv electrodului stîng la celula electrochimică.

Tensiunea chimică sau tensiunea electromotoare este egală în mărime şi opusă ca semn tensiunii reversibile a celulei, U_{rev}, măsurată în condiţiile echilibrului electrochimic. Aceste definiţii conduc la acelaşi semn ca şi convenţia IUPAC.

Potenţialul de electrod (sau tensiunea de electrod relativă) este definit în nomenclatura CITCE ca tensiunea reversibilă a celulei în care electrodul în chestiune (stînga) este combinat cu un electrod standard de hidrogen (drept). Acest aranjament al electrozilor este opus celui specificat de convenţia IUPAC, dar definiţia CITCE conduce din fericire în final la un rezultat identic cu convenţia IUPAC.

Formularea CITCE este mai generală decît formularea IUPAC prin aceea că prima recunoaşte atît condiţiile de neechilibru ce există în timpul trecerii curentului electric prin celulă, cît şi condiţiile de echilibru caracterizate prin lipsa curentului. La trecerea unui curent prin celulă tensiunea sa variază, dar U_{rev} şi E rămîn invariante în mărime şi semn.

Vom prezenta în continuare recomandările comisiei pentru nomenclatura electrochimică şi definiţii din cadrul CITCE[1-8] cu privire la celule galvanice şi potenţiale de electrod :

1) O celulă galvanică se reprezintă prin lanţul :

Fir metalic A $|Me_1|Me_1^{z+}|Me_2^{z+}|Me_2|$ fir metalic B

firele A şi B sînt din acelaşi metal.

2) Tensiunea celulei este tensiunea electrică a celulei definită şi măsurată ca potenţialul interior φ_A al firului A minus potenţialul interior φ_B al firului B, indeiferent dacă prin celulă trece sau nu un curent electric.

$$U = \varphi_A - \varphi_B \qquad \text{(IV.6,29)}$$

3) Reacţia de celulă este o reacţie chimică heterogenă cu participarea particulelor ce crecază potenţialul, reacţie ce are loc atunci cînd prin celulă se transportă sarcini electrice :

$$Zn + Cu^{++} \rightarrow Zn^{++} + Cu$$

Direcţia în care este scrisă reacţia de celulă determină semnul variaţiei în energie liberă ΔG şi a afinităţii chimice $A = -\Delta G$.

4) Numărul de sarcini al reacţiei de celulă (z) scrisă într-o direcţie aleasă într-o celulă galvanică, este numărul de faraday pozitivi F transportaţi prin celulă de la dreapta la stînga în timpul unei singure ocurenţe a reacţiei de celulă. Dacă sarcina pozitivă este transportată de la stînga la dreapta, z este pozitiv, iar dacă sarcina pozitivă este transportată de la dreapta la stînga, z este negativ.

5) Tensiunea chimică (sau tensiunea electromotoare) E a celulei galvanice se defineşte ca raportul dintre afinitatea chimică $A(= -\Delta G)$ a reacţiei de celulă şi produsul zF.

$$E = \frac{A}{zF} = -\frac{\Delta G}{zF} \qquad \text{(IV.6,30)}$$

6) Cînd celula galvanică este în echilibru electrochimic (curentul fiind egal cu zero), tensiunea celulei reversibile U_{rev} este exprimată de relaţia :

$$U_{rev} + E = 0 \text{ şi } U_{rev} = -A/zF = \Delta G/zF \qquad \text{(IV.6,31)}$$

Dacă reacţia de celulă este scrisă în direcţie inversă, semnul pentru z şi $A = -\Delta G$ va fi şi el inversat dar U_{rev} şi E rămîn invariante în mărime şi semn.

7) Tensiunea relativă de electrod la curent zero sau tensiunea de electrod sau potenţialul de electrod a unei semicelule ca de exemplu $Zn|Zn^{++}$ este tensiunea celulei reversibile, a celulei de tip :

$$Fir\ A|\ Zn|Zn^{++}|H^{+}|\ Pt,\ H_2|fir\ B$$

electrodul de referinţă din partea dreaptă fiind electrodul de hidrogen.

8) În condiţii standard tensiunile de electrod definite la punctul precedent servesc pentru stabilirea seriei tensiunilor cu semnele ce se întîlnesc în mod obişnuit în convenţia europeană.

9) Cînd prin celulă trece un curent I, tensiunea celului U_I devine o funcţie a valorii algebrice a densităţii de curent.

Diferenţa : $$\Delta U = U_I - U_{rev} \qquad (IV.6,32)$$

se numeşte polarizarea celulei. Ea este pozitivă atunci cînd curentul în celulă trece de la stînga la dreapta şi negativă cînd curentul pozitiv trece de la dreapta la stînga.

10) Este important de ştiut că pentru o anumită stare fizico-chimică a celulei galvanice (compoziţie, temperatură, presiune) tensiunea sa chimică (sau tensiunea electromotoare) E rămîne la diferite valori ale curentului la aceeaşi valoare ca şi la curent zero, pe cînd tensiunea electrică U_I este o funcţie de curent.

6.4. *Seria tensiunilor electrochimice.* Valorile potenţialelor standard ale elementelor chimice măsurate în raport cu electrodul standard de hidrogen şi în ordinea creşterii electropozitivităţii constituie aşa-numita serie electrochimică. În tabelul IV.4 sînt date cîteva valori ale potenţialelor cuprinse în această serie.

Seria electrochimică are o importantă semnificaţie fizică. Proprietatea predominantă care determină locul în serie este tendinţa de a forma ioni pozitivi în soluţie. Astfel, cu cît va fi mai negativ potenţialul standard

TABELUL IV.4

Potenţiale standard de electrod

Electrodul	φ^0 volţi	Electrodul	φ^0 volţi
$-Li^+|Li$	−3,045	$2H^+|H_2$	±0,0000
$Na^+|Na$	−2,714	$Cu^{++}|Cu$	+0,337
$Mg^{++}|Mg$	−2,363	$Ag^+|Ag$	+0,7991
$Al^{+++}|Al$	−1,662	$Cl_2|2Cl^-$	+1,3595
$Zn^{++}|Zn$	−0,7628	$Au^+|Au$	+1,691
$Ni^{++}|Ni$	−0,250		

al unui element, cu atît mai mare va fi tendinţa de a ceda electroni şi de a forma ioni (elemente electropozitive, de exemplu Li), iar cu cît mai pozitiv va fi potenţialul standard al elementului, cu atît mai mare va fi tendinţa de a capta electroni pentru a forma ioni negativi (elemente electronegative, de exemplu Cl).

O concluzie practică importantă care derivă de aici este aceea că un element dat, în principiu, va scoate din soluţie orice element aşezat în

seria electrochimică sub el. Aceasta deoarece un element așezat în partea superioară a seriei (element cu caracter mai electronegativ) are o tendință mai mare de a se transforma în ioni pozitivi decît cel de sub el. Astfel, cuprul ce are $\varphi^0 = +0{,}345$ V va scoate argintul din soluție deoarece potențialul standard al argintului este $\varphi^0 = +0{,}779$ V. Acest lucru înseamnă că un electrod de cupru solid se va dizolva într-o sare de argint precipitînd o cantitate echivalentă de argint.

Proprietățile elementelor în seria tensiunilor electrochimice sînt valabile numai pentru condițiile standard, deoarece modificarea activității poate afecta în mod profund valoarea potențialelor, deci poate produce modificarea locului în seria potențialelor electrochimice. Așa de exemplu, în soluții apoase neutre, unde activitatea ionilor de hidrogen este $a_{H_3O} \simeq 10^{-7}$, potențialul electrodului de hidrogen va fi dat de relația Nernst :

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a$$

adică :

$$\varphi = 0{,}05914 \log 10^{-7} = -0{,}414 \text{ V la } 25°C \qquad \text{(IV.6,33)}$$

Deci în soluții neutre se vor putea dizolva spontan numai acele metale care au potențiale normale mai negative decît — 0,414 V. Deci numai aceste metale vor putea scoate ionii de hidrogen H^+ din soluție prin ionizare și degajare de hidrogen.

6.5. *Speciile de electrozi.* Electrozii se clasifică în următoarele specii :

a) Electrozii de specia I constau dintr-un metal imersat în soluția ionilor proprii și sînt reversibili în raport cu cationul. Ca exemplu se poate lua cuprul în soluție de sulfat de cupru și argintul în soluție de nitrat de argint. Reacția reversibiă la acești electrozi constă în trecerea particulelor încărcate (ionii metalici) din electrolit în rețeaua metalică și viceversa.

$$Cu^{++} + 2e \rightleftharpoons Cu\,; \quad Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$$

b) Electrozii de specia a II-a. Electrozii din această categorie constau dintr-un metal acoperit cu o sare insolubilă imersat într-o soluție de electrolit ce conține un anion comun cu sarea ce acoperă metalul. Reacția reversibilă de electrod este asigurată în acest caz de către anioni. Ca exemple de electrozi de specia a II-a dăm : electrodul de calomel, electrodul de sulfat de mercur, electrodul de argint — clorură de argint.

c) Electrozii de specia a III-a sînt de importanță mai redusă decît cei de specia I și a II-a. Ei au fost dezvoltați mai ales pentru a obține electrozi care sînt reversibili în raport cu metalele care descompun apa (metalele alcaline și alcalino-teroase) dar care formează săruri insolubile. Un asemenea electrod este arătat de lanțul electrochimic :

$$Zn\,|(Zn \text{ oxalat})\,(Ca \text{ oxalat})\,|Ca^{++}$$

d) Electrozi redox. Potențialele redox apar la sistemele redox constituite din metale nobile — platin, aur etc. — introduse în soluții redox. Electrozii redox sînt exprimați de următorul lanț electrochimic :

$$Pt\,|\text{stare redusă}\,|\,\text{stare oxidată}$$

În acord cu teoria generală a potențialelor de electrod, potențialul unui electrod ce conține sistemul:

$$\underset{(\text{Red})}{\text{stare redusă}} \rightleftharpoons \underset{(\text{Ox})}{\text{stare oxidată}} + ze \qquad \text{(IV.6,34)}$$

va fi dat de o ecuație de tip Nernst:

$$\varphi_{\text{Redox}} = \varphi^0_{\text{Redox}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \qquad \text{(IV.6,35)}$$

În principiu, determinarea potențialului de oxido-reducere implică realizarea unui electrod ce conține stările reduse și oxidante la activități cunoscute și măsurarea tensiunii electromotoare printr-o combinație cu un electrod de referință potrivit. Introducerea valorii tensiunii electromotoare φ_{Redox} în ecuația (IV.6,35) permite calcularea lui φ^0_{Redox}. Metalul inert folosit ca electrod de oxido-reducere poate fi platina platinată, mercurul sau aurul. Reacțiile de oxido-reducere sînt mai complicate decît reacțiile simple ale electrozilor de speța I. De aceea evaluarea potențialelor standard ale electrozilor de oxido-reducere pe cale experimentală întîmpină o serie de dificultăți. În primul rînd este foarte greu să se înlăture potențialul de joncțiune lichidă în celula de lucru. Există apoi nesiguranță cu privire la concentrația reală a diferitelor specii prezente din cauza disocierii incomplete, a formării de complecși precum și a hidrolizei sărurilor prezente. În sfîrșit, coeficienții de activitate au o influență importantă în determinarea potențialului de oxido-reducere, așa cum reiese din considerațiile următoare.

În cazul simplu a unui sistem ce constă din doi ioni care transportă sarcini diferite (Fe^{++}, Fe^{+++} sau $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ desemnată prin sufixele Red și Ox, ecuația pentru potențial este:

$$\varphi_{\text{Redox}} = \varphi^0_{\text{Redox}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \qquad \text{(IV.6,36)}$$

$$\varphi_{\text{Redox}} = \varphi^0_{\text{Redox}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_{\text{Ox}}}{f_{\text{Red}}} \qquad \text{(IV.6,37)}$$

unde activitățile au fost înlocuite cu raportul concentrațiilor și al coeficienților de activitate. Folosind legea-limită a lui Debye-Hückel:

$$\log f = -A z_i^2 \sqrt{I} \qquad \text{(IV.6,38)}$$

în care z_i este valența ionului, I tăria ionică, iar A o constantă. Urmează că în cazul ales de noi vom avea:

$$\log \frac{f_2}{f_1} = A(z_1^2 - z_2^2)\sqrt{I} \qquad \text{(IV.6,39)}$$

și introducerea în ecuația (IV.6,37) dă:

$$\varphi_{\text{Redox}} = \varphi^0_{\text{Redox}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}} + \frac{RT}{zF} A(z^2_{\text{Red}} - z^2_{\text{Ox}})\sqrt{I} \qquad \text{(IV.6,40)}$$

Pentru cele mai multe sisteme de oxido-reducere $(z_1^2 - z_2^2)$ este relativ mare. De exemplu, în cazul sistemului $[Fe(CN)_6]^{4-} - [Fe(CN_6)]^{3-}$

diferența are valoarea 7. În acest fel termenul ultim din relația (IV.6,40) devine considerabil. De asemenea termenul din expresia tăriei ionice implică pătratul valenței, astfel că I va fi relativ mare chiar și în soluții diluate.

S-a căutat din motivele arătate mai sus, să se elimine sau să se reducă cel puțin sursele de erori în evaluarea potențialului standard φ^0_{Redox} de oxido-reducere. Se folosesc, astfel, săruri puternic disociate, ca percloraţi (acolo unde este posibil) și se fac corecții pentru hidroliză. Celulele se construiesc de așa manieră încît să aibă potențial de difuzie extrem de redus care să poată fi determinat la nevoie. Rezultatele se extrapolează la diluație infinită pentru a se evita corecțiile de activitate.

Se mai cunosc și metode aproximative de determinare a potențialului standard de oxido-reducere care se aplică atunci cînd dintr-un motiv sau altul nu se pot obține rezultate precise. Aceste situații apar atunci cînd există dificultăți la aplicarea corecțiilor activității, nesiguranță cu privire la concentrația exactă a componenților, sau datorită stabilirii lente a echilibrului la electrodul inert. În acest din urmă caz se folosește pentru a se grăbi starea de echilibru un așa-numit mediator de potențial. Acesta este o substanță ce suferă o oxido-reducere reversibilă și atinge rapid starea de echilibru la electrod. Așa de exemplu, la anumite sisteme lente se adaugă ioni Ce^{++++} care se reduc la Ce^{+++}, în care caz se stabilește un potențial de oxido-reducere corespunzător care în același timp se consideră și potențialul de oxido-reducere al sistemului lent.

O altă metodă este aceea care folosește curbele de titrare pentru determinarea potențialului standard mai ales în cazul sistemelor organice. Această metodă constă în determinarea potențialului de electrod în timpul titrării cu o substanță corespunzătoare care în mod frecvent funcționează ca mediator.

S-au determinat potențialele standard pentru numeroase reacții reversibile de oxido-reducere. Semnul potențialului se dă ținînd seama de tendința de trecere a electronilor. Astfel, în cazul sistemului Redox $Fe^{++}|Fe^{+++}$ dacă se consideră că electronii trec din soluție în metal :

$$Fe^{++}(+\,Pt) \rightleftharpoons Fe^{+++} + e\,(Pt)$$ semnul se ia pozitiv.

Această convenție are la bază reacția de echilibru redox :

$$Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++} + e \qquad (IV.6,41)$$

În felul acesta este creată o convenție pentru semnul potențialelor standard de oxido-reducere așa cum există o convenție pentru semnul potențialelor standard ale electrozilor de speța I. Valori ale potențialelor standard de electrod pentru unele reacții de oxido-reducere sînt prezentate în tabeul IV.5.

TABELUL IV.5

Potențiale standard redox

Electrodul	φ°_{Redox} volți
$Co^{+++}\|Co^{++}$	+1,808
$Pb^{++++}\|Pb^{++}$	+1,75
$Ce^{++++}\|Ce^{+++}$	+1,61
$Fe^{+++}\|Fe^{++}$	+0,771
$Cu^{++}\|Cu^{+}$	+0,16
$Sn^{++++}\|Sn^{++}$	+0,15
$Cr^{+++}\|Cr^{++}$	−0,41

e) Variația potențialelor de oxido-reducere. Pornind de la cunoașterea potențialelor standard de oxido-reducere, este posibil să se calculeze cu ajutorul ecuației (IV.6,35) potențialul unui amestec de forme oxidate și forme reduse.

În primă aproximație, cînd nu se cere o precizie mare asupra valorii potențialului de oxido-reducere este suficient să se substituie activităților, concentrațiile speciilor prezente în soluție. Rezultatele sînt aplicabile mai ales soluțiilor diluate. Se obțin pe această cale curbe care arată dependența potențialului de oxido-reducere de proporția substanței în formă oxidată.

Se observă din aplicarea ecuației că potențialul crește rapid la început cînd crește cantitatea de oxidant. Aceasta se datorează faptului că atunci cînd proporția de oxidant este mică, o creștere a sa relativ mică produce o variație importantă a potențialului. De exemplu, dacă soluția conține 0,1% formă oxidată și 99,9% formă redusă, potențialul va fi :

$$\varphi_{Redox} = \varphi^0_{Redox} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} = \varphi^0_{Redox} + \frac{0{,}059}{z} \ln \frac{1}{999} =$$

$$= \varphi^0_{Redox} + \frac{0{,}177}{z} \text{ la } 25°C \qquad \text{(IV.6,42)}$$

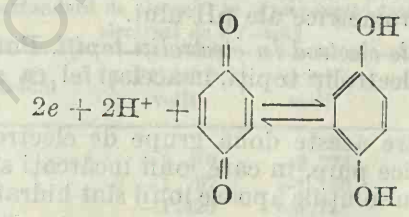
La o variație cu 1,1% a formei oxidate va corespunde 98,9% formă redusă, deci :

$$\varphi_{Redox} = \varphi^0_{Redox} + \frac{0{,}059}{z} \log \frac{1}{98{,}9} = \varphi^0_{Redox} + \frac{0{,}118}{z} \qquad \text{(IV.6,43)}$$

Astfel se observă că la creșteri mai mari ale proporției oxidant — reducător variația de potențial devine mai mică. Astfel, la o variație cu 1% a cantității de oxidant, de la 49% la 50%, va corespunde o variație a potențialului de oxido-reducere cu $0{,}0052/z$ volți. Final, cînd sistemul constă aproape exclusiv din forma oxidată, deci forma redusă este prezentă în cantități foarte mici, se vor produce de asemenea variații însemnate de potențial la variații mici de reducător.

f) Potențialele de oxido-reducere ale substanțelor organice. Cele mai multe reacții de oxido-reducere ale substanțelor organice sînt procese ireversibile și asemenea reacții nu pot fi studiate prin metode termodinamice. O clasă limitată de substanțe organice dau reacții de oxido-reducere reversibile și deci pot fi studiate prin metoda descrisă.

O mai mare parte a acestor substanțe posedă structură chinoidă în forma oxidată și o structură benzenoidă în forma redusă. Cel mai simplu sistem din acești compuși este reprezentat de chinonă și hidrochinonă a căror formulă structurală este de forma :



sau altfel scris :

$$H_2Q \rightleftharpoons Q + 2H^+ + 2e \qquad \text{(IV.6,44)}$$

unde QH_2 este hidrochinona iar Q este chinona.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În acest sistem substanța redusă H_2Q este un acid dibazic slab pentru care are loc două echilibre de ionizare :

$$H_2Q \rightleftharpoons H^+ + HQ^- \qquad (IV.6,45)$$

și

$$HQ^- \rightleftharpoons H^+ + Q^{--} \qquad (IV.6,46)$$

pentru care, conform legii acțiunii maselor se pot scrie constantele de disociere :

$$K_1 = \frac{(H^+)(HQ^-)}{(H_2Q)} \text{ și } K_2 = \frac{(H^+)(Q^{--})}{(HQ^-)} \qquad (IV.6,47)$$

Ecuația lui Nernst pentru un asemenea produs este :

$$\varphi_{Redox} = \varphi^0_{Redox} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(Q^{--})(H^+)^2}{(H_2Q)} \qquad (IV.6,48)$$

Forma oxidată există numai într-o singură stare iar forma redusă poate fi prezentă în trei stări (H_2Q, HQ^-, Q^{--}). Concentrația stoechiometrică va fi deci :

$$[H_2Q]_s = (H_2Q) + (HQ^-) + (Q^{--}) \qquad (IV.6,49)$$

iar dacă presupunem pentru simplificare că activitățile sînt egale cu concentrațiile, se poate scrie (ținînd seama de ecuația (IV.6,47) și de ecuația (IV.6,49)) că :

$$(H_2Q) = \frac{(H_2Q)(H^+)^2}{(H^+)^2 + K_1(H^+) + K_1K_2} \qquad (IV.6,50)$$

care poate fi substituită în ecuația (IV.6,48)

$$\varphi_{Redox} = \varphi^0_{Redox} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{Q^{--}}{(H_2Q)_s} + \frac{RT}{2F} \ln (H^+)^2 + K_1(H^+) + K_1K_2 \qquad (IV.6,50')$$

În cazul sistemului chinonă-hidrochinonă K_1 și K_2 fiind foarte mici, ecuația (IV.6,50') se poate reduce la :

$$\varphi_{Redox} = \varphi^0_{Redox} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(Q^{--})}{(H_2Q)_s} + \frac{RT}{F} \ln (H^+) \qquad (IV.6,51)$$

Aceasta este ecuația electrodului de chinhidronă (chinhidrona este un compus echimolecular de chinonă și hidrochinonă) care se poate folosi la determinările electrometrice ale pH-ului.

6.6. *Potențiale de electrod în electroliți topiți.* Potențialele electrodice pot fi măsurate și în electroliți topiți, în același fel ca și în soluțiile apoase de electrolit.

Deosebirea dintre aceste două grupe de electroliți este că sărurile topite sînt soluții ionice pure, în care ionii încărcați sînt în contact direct unii cu alții, pe cînd în soluțiile apoase ionii sînt hidratați.

Măsurătorile de potențial în săruri topite, fie că sînt electroliți puri, fie că sînt amestecuri de electroliți, se efectuează în celule cu doi electrozi dintre care unul este electrodul studiat iar celălalt este electrodul de referință.

O caracteristică importantă a măsurătorilor de potențial electrodic în săruri topite este aceea că nu există electrozi de referință universali, deoarece electrodul trebuie să fie ales ținînd seama de compoziția electrolitului. Cei mai folosiți electrozi de referință pentru sisteme electrolitice de topituri sînt următorii :

a) electrozii cu gaz care cuprind electrodul cu clor și electrodul cu oxigen. Acești electrozi sînt constituiți dintr-o bară de grafit poros saturată cu halogen sau oxigen gazos la presiunea de 1 atm. Electrodul se imersează în electrolitul topit care conține ionul de halogen corespunzător;

b) electrozii metalici care pot fi Ag-AgCl;

c) electrozi de sticlă.

Potențialele de electrod se măsoară mai ales în așa-numitele pile de formare. Cea mai simplă pilă de formare constă dintr-un electrolit binar și doi electrozi care sînt reversibili fiecare cu cîte un ion al electrolitului topit. De exemplu pila :

$$\underset{\text{sare topită}}{-\ Ag\,|\,Ag^+Cl^-} \qquad \underset{\text{grafit}}{|Cl_2(1\ atm)\ +}$$

constă dintr-un electrod de argint și un electrod de clor (referință) imersați în topitura de clorură de argint (Ag^+Cl^-). În această pilă reacțiile electrodice sînt la electrodul de argint :

$$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e \qquad \text{(IV.6,52)}$$

la electrodul de clor :

$$\frac{1}{2}\,Cl_2 + e \rightleftharpoons Cl^- \qquad \text{(IV.6,53)}$$

iar reacția globală este :

$$Ag + \frac{1}{2}\,Cl_2 \rightleftharpoons Ag^+Cl^- \qquad \text{(IV.6,54)}$$

Această pilă se numește *de formare* pentru că reacția globală este aceea a formării unui compus pur (în cazul nostru Ag^+Cl^-). Ecuația Nernst pentru potențialul de electrod a unei asemenea pile este :

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{AgCl} \qquad \text{(IV.6,55)}$$

În tabelul IV.6 sînt prezentate valori ale potențialelor standard în eutectic LiCl — KCl la 450°C, față de diferiți electrozi de referință.

TABELUL IV.6

Potențiale standard de electrod în săruri topite față de cîțiva electrozi de referință

Electrodul	$Pt\,\|\,Pt^{++}$ volți	$Ag\,\|\,Ag^+$ volți	$Cl_2\,\|\,2Cl^-$ volți
$Li^+\,\|\,Li$	−3,410	−2,773	−3,626
$Al^{+++}\,\|\,Al$	−1,797	−1,160	−2,013
$Cr^{++}\,\|\,Cr$	−1,425	−0,788	−1,641
$Fe^{++}\,\|\,Fe$	−1,171	−0,534	−1,387
$Cu^+\,\|\,Cu$	−0,851	−0,214	−1,067
$Ag^+\,\|\,Ag$	−0,637	0	−0,853
$Pt^{++}\,\|\,Pt$	0	+0,637	−0,216
$Cl_2\,\|\,2Cl^-$	+0,216	+0,853	0

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6.7. *Potențiale de electrod în medii neapoase.* Potențialele diferiților electrozi se măsoară în mod obișnuit și în medii neapoase, anorganice și organice, sau în amestecuri de apă și solvenți neapoși, folosind aceeași procedură de lucru, adică prin măsurători de potențial în raport cu electrodul de hidrogen. Deoarece potențialul electrodului de hidrogen diferă cu natura solventului, există scări diferite ale potențialelor de electrod depinzînd de natura solventului [24].

Este de dorit totuși să se găsească o cale de a exprima potențialele de electrod, indiferent de natura solventului, într-o scală numerică unică. Pentru aceasta este necesar să se cunoască potențialul standard al electrodului de hidrogen în fiecare solvent în raport cu un solvent de referință (apa). Compararea directă include în acest caz valori mari ale potențialelor de joncțiune între solvenți care trebuie să fie cunoscute. O altă cale este aceea de a găsi un electrod de referință al cărui potențial standard să fie independent de natura solventului.

Din acest punct de vedere sînt interesante lucrările lui Pleșkov care sugerează că electrodul $Rb|Rb^+$ este mult mai potrivit decît electrodul de hidrogen ca bază a unei singure scale de potențial în diferiți solvenți, deoarece ionul de rubidiu este mare și deci cu capacitate minimă de solvatare în toți solvenții. Alt cuplu electrodic cu caracter similar studiat pentru diferiți solvenți este electrodul redox ferrocen|fericiniu.

Pentru calculul potențialelor de electrod sînt necesare determinări ale energiilor libere de transfer a speciilor ionice în apă și solvenți neapoși. Strehlow [24] a determinat energiile libere standard pentru transferul ionilor metalelor alcaline și al halogenurilor din apă în metanol, potrivind energiile de transfer a halogenurilor alcaline cu ecuația Born. În acest fel el a reușit să obțină valori modificate ale razelor ionilor în diferiți solvenți. Pe baza acestor date el a prezentat un tablou cu valorile comparative ale potențialelor de electrod în diverși solvenți.

Din punct de vedere practic, măsurarea potențialului de electrod în soluții neapoase prezintă unele dificultăți legate de : a) incertitudinea cu privire la cunoașterea exactă a activității ionilor în solvenții neapoși (datorită efectului de asociere și complexării ionilor în solvenți cu constantă dielectrică mică) ; b) posibilități de reacție a halogenurilor componenți ai electrozilor de referință (calomel , Ag-AgCl) cu solventul ; c) determinarea potențialului de difuzie ; d) alegerea unui instrument de măsură capabil să măsoare exact în condițiile unui circuit de mare rezistență electrică.

Valorile potențialelor de electrod în diferiți solvenți neapoși față de apă sînt prezentate în tabelul IV.7.

TABELUL IV.7

Potențiale standard de electrod în electroliți neapoși

Electrodul	Electrolit		
	CH_3OH	HCOOH	N_2H_4
$Li^+|Li$	−3,13 V	−3,01 V	−3,11 V
$K^+|K$	—	−2,89 V	−2,93 V
$Na^+|Na$	−2,76 V	−2,95 V	−2,74 V
$Zn^{++}|Zn$	−0,77 V	−0,58 V	−1,32 V
$Pb^{++}|Pb$	−0,23 V	−0,25 V	−0,56 V
$2H^+|H_2$	−0,03 V	+0,47 V	−0,91 V
$Ag^+|Ag$	+0,73 V	+0,64 V	−0,14 V

BCU IASI / CE

O membrană sau diafragmă este un material care conține orificii microscopice de trecere prin el.

Membranele au proprietatea de a permite trecerea electricității atunci cînd ele separă două compartimente ce conțin electroliți. Membranele se divid în două grupe principale: a) membrane osmotice, care permit trecerea solventului dintr-un compartiment în altul; b) membrane neosmotice, care permit trecerea electricității și a solventului numai prin membrană. Membranele pot fi ionselective sau ionneselective.

În sensul cel mai general, potențialul de membrană este expresia potențialului la orice fel de celulă de tipul:

Electrod | Soluție de electrolit | | Membrană | | Soluție de electrolit | Electrod

cele două soluții de electrolit în același solvent fiind de compoziție diferită.

Celulele cu membrană, de obicei, nu sînt sisteme reversibile și din acest motiv, adesea, potențialele de membrană sînt nereversibile. Totuși, în cele ce urmează ne vom referi la potențialele de membrană pentru cazul specific în care se creează condițiile de echilibru exprimate prin potențialul de membrană de tip Donnan. Acest potențial de echilibru apare atunci cînd una din soluțiile de electrolit conține una sau mai multe specii ionice complet nepermeabile prin membrană, iar activitățile solventului în cele două componente sînt egalizate.

Echilibrul Donnan clasic are în vedere o stare inițială în care membrana separă soluția de electrolit coloidal (NaR) de soluția unui alt electrolit (NaCl), ca în exemplul de mai jos:

starea inițială

Na^+	R^-		Na^+	+	Cl^-
c_1	c_1		c_2		c_2

membrană

compartiment (1) compartiment (2)

Dacă NaCl difuzează prin membrană în soluția (1) pînă se stabilește echilibrul, concentrația lui R^- rămînînd constantă, starea de echilibru este exprimată mai jos:

stare de echilibru

Na^+	R^-	Cl^-		Na^+	Cl^-
c_1+x	c_1	x		c_2-x	c_2-x

membrană

Așa cum a arătat Donnan încă din 1911 [30], mărimea x pentru starea de echilibru se calculează după cum se arată în continuare.

Dacă din compartimentul (1) trece un echivalent-gram de cation capabil să difuzeze prin memmbrană, atunci pentru un ion z valent vom avea următoarea valoare pentru lucrul de transport:

$$zF = RT \ln \frac{c_1 + x}{c_2 - x} + RT \ln \frac{\text{cation 1}}{\text{cation 2}} \qquad \text{(IV.7,1)}$$

[30] F.G. Donnan, *Z. Elecktrochem.*, 17, 572 (1911).

iar pentru un echivalent-gram de anion vom avea :

$$-zF = RT \ln \frac{x}{c_2 - x} + RT \ln \frac{\text{anion 1}}{\text{anion 2}} \qquad \text{(IV.7,2)}$$

Deoarece cantităţile de electricitate zF sînt egale, se poate scrie că :

$$RT \ln \frac{\text{cation 1}}{\text{cation 2}} = -RT \ln \frac{\text{anion 1}}{\text{anion 2}} \qquad \text{(IV.7,3)}$$

de unde :

$$\text{cation 1} \times \text{anion 1} = \text{anion 2} \times \text{anion 2} \qquad \text{(IV.7,4)}$$

Ecuaţia permite formularea condiţiilor echilibrului Donnan astfel : echilibrul se atinge atunci cînd produsul concentraţiilor a doi ioni, capabili să difuzeze (anion şi cation) de o parte a membranei, este egal cu produsul concentraţiilor aceloraşi ioni de cealaltă parte a membranei.

Înlocuind concentraţiile vom avea :

$$-RT \ln \frac{x}{c_2 - x} = RT \ln \frac{c_1 + x}{c_2 - x} \qquad \text{(IV.7,5)}$$

sau :

$$\frac{c_2 - x}{x} = \frac{c_1 + x}{c_2 x} \qquad \text{(IV.7,6)}$$

de unde :

$$x(c_1 + x) = (c_2 - x)^2 \qquad \text{(IV.7,7)}$$

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2} \qquad \text{(IV.7,8)}$$

Starea de echilibru descrisă de ecuaţiile de mai sus poate fi menţinută numai dacă se stabileşte o forţă electrică ce compensează această inegalitate în concentraţii. Potenţialul electrochimic de membrană este caracterizat de identitatea potenţialului electrochimic $\bar{\mu}$ al ionilor difuzibili. Pornind de la această identitate, se pot stabili şi valorile potenţialelor de membrană.

Astfel în cazul electroliţilor uni-univalenţi, dacă se notează cationul cu + şi anionul cu —, iar faza impermeabilă cu R, potenţialele electrochimice sînt : ${}_1\bar{\mu}$ pentru compartimentul 1 şi ${}_2\bar{\mu}$ pentru compartimentul 2. Ţinînd seama de expresia pentru potenţialul electrochimic :

$$\bar{\mu} = \mu + zF\varphi$$

în care μ este potenţialul chimic iar φ potenţialul electrostatic, vom avea :

$${}_1\bar{\mu}_+ = {}_1\mu_+ + F_1\varphi = {}_2\bar{\mu}_+ = {}_2\mu_+ + F_2\varphi \qquad \text{(IV.7,9)}$$

$${}_1\bar{\mu}_- = {}_1\mu_- - F_1\varphi = {}_2\bar{\mu}_- = {}_2\mu_- - F_2\varphi \qquad \text{(IV.7,10)}$$

prin adunarea acestor două relaţii, se obţine :

$${}_1\mu_+ + {}_1\mu_- = {}_2\mu_+ + {}_2\mu_- \qquad \text{(IV.7,11)}$$

Din condiţiile echilibrului Donnan avem :

$${}_1a_+ \cdot {}_1a_- = {}_2a_+ \cdot {}_2a_- \qquad \text{(IV.7,12)}$$

Diferența de potențial de membrană (potențial Donnan) φ_D: ($\varphi_D = {}_1\varphi - {}_2\varphi$) se obține introducînd ecuațiile pentru potențialele chimice:

$$\varphi_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{{}_2a_+}{{}_1a_+} = \frac{RT}{F} \ln \frac{{}_1a_-}{{}_2a_-} \qquad \text{(IV.7,13)}$$

O altă condiție a echilibrului Donnan este aceea a electroneutralității, adică:

$${}_1c_+ + z_R c_R = {}_1c_- \qquad \text{(IV.7,14)}$$

$${}_2c_+ = {}_2c_- \qquad \text{(IV.7,15)}$$

unde c_R este concentrația molară a ionului netransferabil iar z_R este valența acestuia.

Se poate demonstra că activitățile ${}_1a_+$ și ${}_1a_-$ sînt date de ecuațiile:

$${}_1a_+ = {}_1c_+ \cdot {}_1f_\pm = \sqrt{\left(\frac{1}{2} z_R c_R - {}_1f_\pm\right)^2 + {}_2a^2} - \frac{1}{2} z_R c_R - {}_1f_\pm \qquad \text{(IV.7,16)}$$

$${}_1a_- = {}_1c_- \cdot {}_1f_\pm = \sqrt{\left(\frac{1}{2} z_R c_R - {}_1f_\pm\right)^2 + {}_2a^2} + \frac{1}{2} z_R c_R - {}_1f_\pm \qquad \text{(IV.7,17)}$$

în care $f_\pm$ este coeficientul de activitate, iar:

$$a = \sqrt{{}_2a_+ \cdot {}_2a_-} \qquad \text{(IV.7,18)}$$

Potențialul de membrană Donnan se obține prin înlocuirea ecuațiilor (IV.7,16) și (IV.7,17) în ecuația (IV.7,13):

$$\mu_D = \frac{RT}{F} \ln \sqrt{1 + \left(\frac{z_R c_R - {}_1f_\pm}{2 \cdot {}_2a}\right)^2} + \frac{z_R c_R - {}_1f_\pm}{2 \cdot {}_2a} \qquad \text{(IV.7.19)}$$

7.1. *Potențiale la membrane schimbătoare de ioni.* Încă din secolul al XIX-lea, biochimiștii au arătat importanța deosebită pentru diferite procese fiziologice, ca de exemplu transmiterea impulsului nervos, a unor membrane naturale ale celulelor vii care permit trecerea prin ele numai a cationilor sau numai a anionilor. Pentru studiile cu aceste membrane, inițial, cercetătorii au folosit membrane naturale, dar din cauză că ele nu se pot obține repede, unii biochimiști au început să elaboreze modele de membrană schimbătoare de ioni introducînd grupările schimbătoare de ioni în filme de celuloză. Aceste membrane au prezentat aceleași proprietăți permselective ca și membranele naturale.

Mai tîrziu, a devenit evident faptul că asemenea membrane permselective pot avea o mare importanță practică. În felul acesta s-au obținut o varietate mare de membrane schimbătoare de ioni cu aplicații largi în: biologie, electrochimie industrială, pile galvanice, electrochimie analitică, electrozi cu membrane permselective solide sau lichide pentru dozarea ionilor, electrodializă, sinteza chimică etc.

Măsurătorile analitice electrochimice s-au dezvoltat în mod deosebit în timpul din urmă prin introducerea electrozilor ionselectivi denumiți și senzori electrochimici [31,32]. Cu ajutorul acestor electrozi se pot determina

[31] R. A. Durst editor, „Ion Selective Electrodes", N.B.S. Special Pbl. 314, U.S. Dept. of Commerce U.S. Government Printing office 1969.

[32] I. Korita, „Ion Selective Electrodes", Cambridge, University Press, 1975.

activități, chiar în amestecuri complexe, ale ionilor anorganici și organici precum și ale moleculelor neutre, cu o precizie și rapiditate cu totul remarcabilă.

Problema fundamentală în obținerea unor astfel de electrozi este aceea de a găsi membrane semipermeabile (lichide sau solide). Caracteristicile principale ale acestor electrozi sînt următoarele : a) ei răspund întotdeauna activității și concentrației speciilor de analizat și de asemenea ei nu răspund ionilor complecși, ci numai ionilor simpli. Deci cu ajutorul acestor electrozi nu se pot determina ioni complecși în soluții : b) selectivitatea electrozilor nu este perfectă. Cu alte cuvinte prin membrană pot trece simultan doi ioni dacă ei au sarcini electrice de mărime aproximativ egală. Din acest motiv, la măsurători analitice cu acești electrozi, trebuie să se elimine din soluție ionii care pot interfera.

Pentru electrozii ionselectivi se poate utiliza o ecuație de tip Nernst modificată, care este ușor aplicabilă și în cazul în care electrodul răspunde la doi sau mai mulți ioni. Forma unei astfel de ecuații prezentată de Rock [33] pe baza buletinului IUPAC 43 din anul 1973, este următoarea :

$$\varphi = \varphi^0 + \varphi_j - \frac{RT}{zF} \ln(a_i + \Sigma k_{i,j} a_j^{z_i/z_j} \qquad \text{(IV.7,20)}$$

în care a_i este activitatea ionului de dozat i, iar a_j activitatea ionilor ce interferează ; valorile $k_{i,j}$ sînt coeficienți de selectivitate determinați experimental ; z_i și z_j sînt sarcinile ionilor iar φ_j potențialul de difuzie în cazul că măsurătoarea se face cu ajutorul unei pile de concentrație cu transport. Din această ecuație se observă că pentru ca electrodul să fie util pentru determinarea activității ionului i este necesar ca termenul $k_{i,j} a_j^{z_i/z_j} \ll a_i$ pentru orice ion j, sau ca $k_{i,j}$ să fie cunoscută pentru orice ion j, dacă inegalitatea de mai sus nu poate fi aplicată.

În măsurătorile cu electrozii ionselectivi trebuie de asemenea să se evite reacțiile dintre componenți ai soluțiilor de lucru și membrană sau reacțiile cu electrodul de referință. De asemenea, pentru măsurătorile de mare precizie trebuie să se folosească celule fără joncțiune lichidă iar măsurătorile să se facă cu aparate cu rezistența de intrare foarte mare, de mare precizie (electrometre). Electrozii ionselectivi trebuie să fie calibrați în mod frecvent deoarece φ^0 este caracteristic pentru fiecare tip de electrod și poate varia cu timpul pentru unii electrozi.

Primul electrod cu membrană ionselectivă solidă folosit în practică este electrodul de sticlă [34]. El constă dintr-un bulb de sticlă de compoziție specială, cu pereții foarte subțiri, umplut cu soluție de HCl. Tot în interiorul bulbului se află un electrod de Ag|AgCl. Echilibrul de schimb ionic se stabilește între cationii monovalenți și protonii din soluția externă și stratul de sticlă umectat spre exterior (pe o grosime de 1000 Å) precum și între soluția internă și stratul de sticlă umectat spre interior. Astfel, pentru exterior echilibrul este de forma :

$$H^+_{\substack{\text{soluție}\\\text{exterior}}} + Me^+_{\substack{\text{sticlă}\\\text{umedă}\\\text{exterior}}} \rightleftharpoons H^+_{\substack{\text{sticlă}\\\text{umedă}\\\text{exterior}}} + Me^+_{\substack{\text{soluție}\\\text{exterior}}}$$

[33] P. A. Rock, „Species Selective Electrochemical Sensors in Special Topics in Electrochemistry", Elesevier, Amsterdam, 1977, p. 90—110.

[34] D. A. Mac Innes, M. Dole, *Ind. End. Chem Anal. Ed.*, 1, 57 (192?).

Între stratul de sticlă umectat în exterior și cel umectat în interior există un strat de sticlă foarte subțire complet neumectat. Prin măsurători cu trasori radioactivi s-a arătat că prin sticla uscată curentul este transportat de ionii Na^+, iar în sticla umedă prin ioni H^+. În felul acesta electrodul de sticlă este un electrod pentru determinarea concentrației ionilor de H^+, este deci un electrod pentru determinarea pH-ului. Secvența reacțiilor de electrod pentru electrodul ionselectiv de sticlă este următoarea :

$$Ag_s + Cl^-_{\substack{\text{soluție}\\\text{interior}}} \rightarrow AgCl_s + e$$

$$H^+_{\substack{\text{soluție}\\\text{interior}}} \rightarrow H^+_{\substack{\text{sticlă}\\\text{interior}}}$$

$$Na^+_{\substack{\text{sticlă}\\\text{interior}}} \rightarrow Na^+_{\substack{\text{sticlă}\\\text{exterior}}}$$

$$H^+_{\substack{\text{sticlă}\\\text{exterior}}} \rightarrow H^+_{\substack{\text{soluție}\\\text{exterior}}}$$

$$Ag_s + Cl^-_{\substack{\text{soluție}\\\text{exterior}}} + H^+_{\substack{\text{soluție}\\\text{interior}}} + Na^+_{\substack{\text{sticlă umedă}\\\text{interior}}} + H^+_{\substack{\text{sticlă umedă}\\\text{exterior}}} \rightleftharpoons AgCl_s +$$

$$+ H^+_{\substack{\text{sticlă umedă}\\\text{interior}}} + Na^+_{\substack{\text{sticlă umedă}\\\text{exterior}}} + H^+_{\substack{\text{soluție}\\\text{exterior}}} + e$$

pentru care se stabilește ecuația Nernst de tipul :

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+ \text{soluție exterior}} \qquad \text{(IV.7,21)}$$

Pentru electrozi se folosește mai ales sticlă de sodiu (32% Na_2O ; 1,1% Al_2O_3 ; 68% SiO_2).

Alte tipuri de electrozi ionselectivi sînt prezentați mai jos :

a) Electrozi cu membrane schimbătoare de ioni lichide. Aceștia constau din purtători de ioni mobili (agenți ion complexanți) dizolvați într-un solvent nemiscibil cu soluția de lucru. Agentul complexant formează un ion complex cu ionul de studiat din soluție și astfel îl transportă prin membrană. Astfel, pentru dozarea ionilor de calciu se pot forma electrozi ionselectivi cu membrană lichidă în care solventul cu constanta dielectric mică este n-octanolul iar complexantul este un diester (dioctil-fenil-fosfat) care are o bună selectivitate pentru ionul de calciu. Această membrană se așază între un electrod de Ag|AgCl în soluție de $CaCl_2$ 0,1 M și soluția de studiat. Pentru dozarea ionului K^+ se folosește drept complexant antibioticul valinomicina care are o selectivitate cu totul remarcabilă pentru acest ion.

b) Electrozii ionselectivi cu membrane heterogene, denumiți și electrozi Pungor [35] după numele savantului maghiar care i-a inventat. Acești electrozi folosesc membrane ce conțin săruri insolubile ale ionilor ce se dozează înglobate într-o matrice de cauciuc siliconic. Sarea se găsește în această membrană în proporție de 50—60%. Mecanismul de transport al ionilor implică de cele mai multe ori transferul ionilor între cristale care sînt în contact cu matricea.

[35] E. Pungor, *Anal. Chem.*, 29 A, 39 (1967).

c) Electrozi ionselectivi cu membrane cristaline au la bază membrane ce constau din cristale ionice prin care ionii ce se dozează sînt transportați printr-un mecanism implicînd pozițiile interstițiale și vacanțele cristalului. Fluorura de lantan, LaF_3, conduce ioni F^- mai ales dacă se dozează cu europiu. Electrozii cu membrană de LaF_3 au devenit deosebit de utili pentru dozarea ionului F^-, iar Ag_2S a devenit membrană pentru electrozi ionselectivi folosiți la dozarea ionului S^{--} sau a cationilor Me^{++}.

d) Electrozi cu membrane polimerice. Acest tip de membrane se folosește pentru electrozi de dozare a gazelor (CO_2, O_2 etc.). Transportul se face de către moleculele neutre ale gazului prin deschiderile din rețeaua polimerului. În acest scop se folosesc membrane schimbătoare de ioni ce derivă din polimerii fluoruraţi de tip Teflon.

e) Electrozi cu membrane multistrat. Unul din domeniile cel mai mult studiate ale electrozilor ionselectivi este acela al obținerii electrozilor cu membrane în multistrat pentru determinările asupra activității enzimatice. Acești electrozi pentru enzime au la bază ideea de a combina specificitatea unei enzime cu selectivitatea unui tip oarecare de membrană ionselectivă descrisă mai sus. Modul de funcționare al electrodului constă în imobilizarea unei enzime pe un strat de gel care este separat de soluția ce conține substratul printr-o membrană din celofan. Stratul de enzimă + + gel este în contact direct cu o membrană cristalină sau cu o membrană de polimer organic care astfel este capabilă să acționeze selectiv asupra produsului de reacție enzimatică. Dăm ca exemplu dozarea ureei sub acțiunea enzimei urează:

$$OC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2H_2O + M_+ \xrightarrow{\text{urează}} HCO_3^- + 2\,NH_4^+$$

Produșii de reacție ai ureei se determină folosind electrozi ionselectivi de valinomicină pentru determinarea NH_4^+.

Electrozii pentru enzime prezintă o serie de avantaje față de metodele convenționale de analiză. Principalul avantaj este însă acela al utilizării unor cantități foarte mici de probă de analizat și măsurători directe pe fluide fiziologice [36].

[36] J. L. Walker, *Anal. Chem.*, 89 A, 43 (1971)

Capitolul V

STRATUL DUBLU ELECTRIC

1. INTRODUCERE

1.1. *Definiție.* Stratul dublu electric se definește ca fiind regiunea interfacială neomogenă de grosime finită, prin care există o variație apreciabilă a densității de sarcină și care creează o diferență de potențial electric la extremitățile sale.

În natură, stratul dublu electric se întîlnește la orice interfață care conține sarcini mobile (electroni, ioni sau dipoli orientați) și se distribuie sub influența combinată a difuziei și a gradienților de potențial electric.

Importanța principală a stratului dublu electric ca zonă intens electrificată rezidă în aceea că produce bariere de potențial ce inhibă sau favorizează puternic mișcarea speciilor prin el. În felul acesta, stratul dublu are un rol decisiv în determinarea vitezei reacțiilor de la interfețe, în stabilirea echilibrelor de adsorbție a speciilor, sau în stabilirea naturii electrice a contactului dintre faze materiale diferite, influențînd transportul de masă și de electricitate la interfață. Stratul dublu electric devine astfel deosebit de interesant pentru investigarea reacțiilor electrodice, a coloizilor, a proprietăților de interfață ale metalelor, semiconductorilor, plasmei sau în circumstanțe speciale chiar ale izolatorilor.

În cele ce urmează se va prezenta teoria stratului dublu electric într-un cadru mai restrîns, specific electrochimiei.

Conceptul de strat dublu electric se datorește lui Helmholtz [1] și Quincke [2] care îl considerau alcătuit din două strate de sarcină (un strat negativ și un strat pozitiv) situate la zona de interfață metal-soluție de electrolit. Ei au asimilat acest aranjament al sarcinilor cu un condensator plan în care cele două armături sînt constituite din suprafața metalică și respectiv stratul adiacent din soluție.

În concepția modernă, care are la bază lucrările lui Gouy [3], Chapman [4], Stern [5], Grahame [6] și alții, conceptul de strat dublu este inadecvat. Un termen care ar putea descrie mai corect această zonă de interfață, ar fi strat multiplu electrochimic, deoarece regiunea de interfață constă din trei sau chiar mai multe strate sau subregiuni distincte.

Cu toate acestea, numele vechi de strat dublu persistă de așa multă vreme și este atît de mult răspîndit în literatura electrochimică, încît o încercare de a-l schimba cu un altul mai potrivit ar produce fără îndoială o mare confuzie.

---

[1] H. L. F. von Helmholtz, *Ann. Physik* (2), 89, 211 (1853).
[2] G. Quincke, *Pogg. Ann.*, 113, 513 (1861).
[3] Gouy, *Ann. Chim. Phys.* (7), 29, 145 (1903); 89, 75 (1906); (8) 8, 291 (1906).
[4] Chapman, *Phil. Mag.* (6), 25, 475 (1913).
[5] Stern, *Z. Elektrochem.*, 30, 508 (1924).
[6] D. C. Grahame, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1207 (1941); 68, 301 (1946).

1.2. *Descrierea calitativă a stratului dublu electric.* Imaginea modernă a stratului dublu electric care se bazează pe modelul propus de Grahame și Stern [5,6,7] este prezentată în figura V.1. Se observă că el constă din trei părți principale : 1) o fază metalică : 2) un strat intern în partea din soluție a interfeței, strat ce are o grosime de numai cîteva diametre mole-

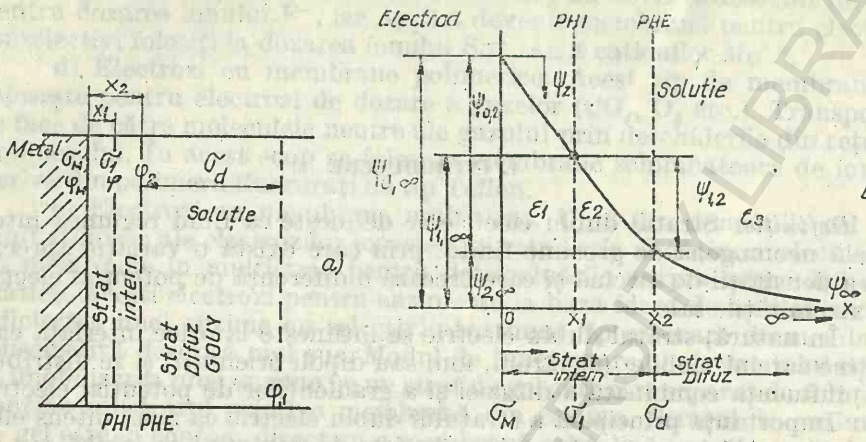


Fig. V.1. — Stratul dublu electric. *a*) Structura stratului dublu electric. *b*) Profilul potențialului electrostatic la stratul dublu electric.

culare; 3) un strat difuz care este o (zonă spațială) și se extinde pînă în masa soluției.

Faza metalică poartă sarcina electrică σ_M pe suprafața sa, datorită excesului sau deficitului de electroni. Această sarcină de exces poate fi impusă pe metal de la o sursă exterioară de curent, sau poate fi produsă prin acțiunea unui proces de electroliză.

Densitatea sarcinii electronice de exces pe suprafața electrodului are o semnificație termodinamică bine definită și poate fi măsurată. Ea se exprimă în microcoulombi cm^{-2}. $\sigma_M < 0$ arată un exces de electroni, $\sigma_M > 0$ arată deficit de electroni, iar potențialul electrostatic al electrodului este $\psi_{0,\infty}$ (vezi figura V.1 b). În figura V.1 a și b, stratul intern (denumit și strat compact, strat Helmholtz, sau strat rigid) este partea de soluție imediat adiacentă suprafeței metalice. Ea este constituită din molecule de solvent neutre adsorbite și ioni adsorbiți specific. Planul care trece prin centrul ionilor adsorbiți specific se numește plan Helmholtz intern (PHI). Sarcina repartizată pe acest plan se notează cu σ_1 iar potențialul electric la PHI se notează cu φ_{x_1} unde x_1 este distanța de la suprafața metalică la PHI, care este egală cu raza ionului nesolvatat adsorbit specific. Ionii adsorbiți specific se mențin la PHI atît prin forțe chimice specifice cît și prin forțe electrostatice.

Dacă interacția dintre ion și suprafața metalică nu este suficient de puternică pentru a produce desolvatarea sa, ionul nu va putea să se apropie de metal pînă la PHI. Astfel, cei mai apropiați ioni vor fi așezați pe un plan a cărui distanță x_2 de suprafața metalică va fi mai mare decît x_1. Acest plan imaginar se numește plan Helmholtz extern (PHE) sau planul Gouy. În acest caz, interacțiile dintre ion și suprafața metalică se manifestă la distanță mare, implicit prin forțe de natură coulombiană. Aceste

[7] D. C. Grahame, *Chemical Reviews*, **41**, 441 (1947).

interacții nu implică natura ionului, astfel că aceștia se consideră ca fiind adsorbiți nespecific.

Spre deosebire de adsorbția specifică la PHI, adsorbția nespecifică de la PHE face ca ionii să nu fie localizați într-un strat bidimensional, ci să fie conținuți într-o zonă spațială care se extinde de la PHE pînă în interiorul soluției și care poartă numele de strat difuz. Originea acestui strat difuz este agitația termică care dă naștere forțelor de dezordine ce se opun forțelor coulombiene de atracție și repulsie. Sarcina de exces în stratul difuz se notează cu σ_d.

Așa cum se observă în figura V.1 b, la PHE potențialul electric este ψ_{x_2} iar în volumul soluției este ψ_∞. Diferența de potențial totală existentă la stratul difuz este $\psi_{x_2,\infty} = \psi_{x_2} - \psi_\infty$.

Grosimea stratului difuz nu se întinde pe o distanță prea mare în soluție. În tabelul V.1 se arată grosimea efectivă a stratului difuz.

TABELUL V.1

Grosimea efectivă a stratului dublu difuz pentru electroliți z—z valenți la 25°C

Concentrația soluției de electrolit mol·g·l^{-1}	Sarcina ionică z	Grosimea strat difuz cm
10^{-6}	1	$2{,}8 \cdot 10^{-4}$
	2	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$
	3	$9{,}4 \cdot 10^{-5}$
10^{-5}	1	$8{,}9 \cdot 10^{-5}$
	2	$4{,}4 \cdot 10^{-5}$
	3	$3{,}0 \cdot 10^{-5}$
10^{-4}	1	$2{,}8 \cdot 10^{-5}$
	2	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$
	3	$9{,}4 \cdot 10^{-6}$
10^{-3}	1	$8{,}9 \cdot 10^{-6}$
	2	$4{,}4 \cdot 10^{-6}$
	3	$3{,}0 \cdot 10^{-6}$
10^{-2}	1	$2{,}8 \cdot 10^{-6}$
	2	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$
	3	$9{,}6 \cdot 10^{-7}$
10^{-1}	1	$8{,}8 \cdot 10^{-7}$
	2	$4{,}4 \cdot 10^{-7}$
	3	$3{,}0 \cdot 10^{-7}$

Un model detaliat propus de Bockris[8] pentru stratul dublu electric este arătat în figura V.2.

Întreaga regiune de interfață la un electrod fiind neutră, însemnează că excesul de sarcină din partea de electrolit a stratului dublu

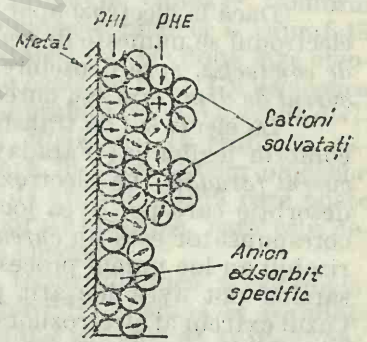


Fig. V.2. — Structura stratului dublu electric după J. O'M. Bockris

electric trebuie să fie egală și de semn contrar cu cel de pe metal:

$$\sigma_M = -\sigma_1 + \sigma_d = -\sigma_s \qquad (V.1,1)$$

2. TERMODINAMICA STRATULUI DUBLU ELECTRIC

2.1. *Electrodul ideal polarizabil.* Comportarea termodinamică a stratului dublu electric poate fi urmărită numai în cazul că în această zonă nu trece un curent de electroliză, adică nu au loc reacții electrochimice de oxidare sau reducere. Un electrod la care nu au loc reacții de electroliză se numește electrod ideal polarizabil*). Acest nume se datorește lui Koenig[9].

*) O altă denumire a electrodului ideal polarizabil este aceea de *electrod blocat*.

[8] J. O'. M. Bockris, M. A. Devanathan, K. Müller, *Proc. Roy. Soc.*, A 274, 55 (1963).

[9] F. O. Koenig, *J. Phys. Chem.*, 38, 339 (1934).

Grahame [7] dă definiţia riguroasă a electrodului ideal polarizabil în felul următor : el este un sistem compus dintr-un metal în contact cu o soluţie de electrolit pentru care, la echilibru, concentraţia fiecărui component încărcat electric are o valoare definită numai pentru o singură fază. Această definiţie aplicată electrozilor are semnificaţia că în soluţie nu există componenţi care să ia cantităţi definite de electricitate de pe faza metalică. Cu alte cuvinte, la electrozii ideal polarizabili nu pot avea loc reacţii de electroliză, indiferent de valoarea tensiunii electrice aplicate de la o sursă exterioară. Evident, nici un electrod real nu poate să îndeplinească această cerinţă, dar anumite sisteme se pot apropia de condiţia electrodului ideal polarizabil. Cel mai cunoscut electrod din această categorie este electrodul capilar de mercur.

Echilibrul electrochimic ce se stabileşte la electrodul ideal polarizabil pentru un domeniu destul de larg al potenţialului, are o caracteristică specială. El nu este de tip nernstian, ci este de fapt un echilibru electrostatic. Aceasta înseamnă că pentru a defini starea electrodului ideal polarizabil din punct de vedere termodinamic este necesar a specifica nu numai temperatura, presiunea şi compoziţia , ci şi o variabilă electric suplimentară. Această variabilă suplimentară o constituie electronii care reprezintă excesul de sarcină pe metal (σ_M). Un electrod ideal polarizabil la echilibru este un sistem cu un grad de libertate suplimentar. Schema electrică echivalentă a electrodului ideal polarizabil este prezentată în figura V.3 a.

Dacă la electrozi apar reacţii electrochimice de oxidare sau reducere, electrodul se numeşte de *transfer de sarcină* iar la interfaţă trece un *curent de conducţie*, spre deosebire de electrodul ideal polarizabil unde trece un *curent de deplasare* sau curent capacitiv.

La electrozii de transfer de sarcină reacţiile de oxido-reducere au loc conform legilor lui Faraday. De aceea, curentul corespunzător este un *curent faradaic*. La electrozii ideal polarizabili procesele de adsorbţie sau desorbţie care pot avea loc nu se supun legilor lui Faraday iar curentul corespunzător este un *curent nonfaradaic*. În cazul electrozilor ideal polarizabili au loc numai procese nonfaradaice, iar la electrozii de transfer de sarcină pot avea loc atît procese faradaice cît şi procese nonfaradaice. Cazul extrem al electrozilor de conducţie îl reprezintă electrodul ideal nepolarizabil la care nu are loc o variaţie a potenţialului atunci cînd prin interfaţă trece un curent mare. Circuitul electric echivalent al electrodului ideal nepolarizabil este arătat în figura V.3 b.

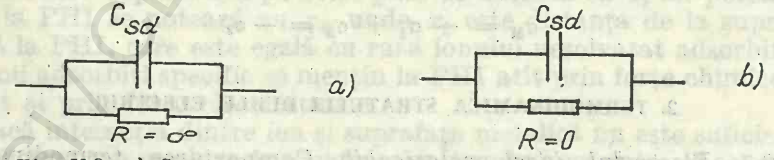


Fig. V.3—a) Circuitul electric echivalent al electrodului ideal polarizabil. C_{sd} reprezintă capacitatea stratului dublu electric. *b)* Circuitul electric echivalent al electrodului ideal nepolarizabil.

2.2. *Ecuaţiile adsorbţiei la electrodul ideal polarizabil.* În continuare se va face descrierea termodinamică a stratului dublu electric.

2.2.1. *Sisteme reale şi modelul simplificat al lui Gibbs.* Un sistem ce constă din două fluide în contact (de exemplu electrodul ideal polarizabil

în contact cu o soluție de electrolit) poate fi descris sub forma a trei regiuni[10] : două faze omogene și zona spațială dintre ele (interfața) ale cărei proprietăți diferă de acelea ale fazelor omogene, dar care se confundă cu fiecare fază la extremitățile sale (vezi figura V.4 a). De obicei, compoziția relativă a zonei de interfață diferă de aceea a fazelor omogene pe care le

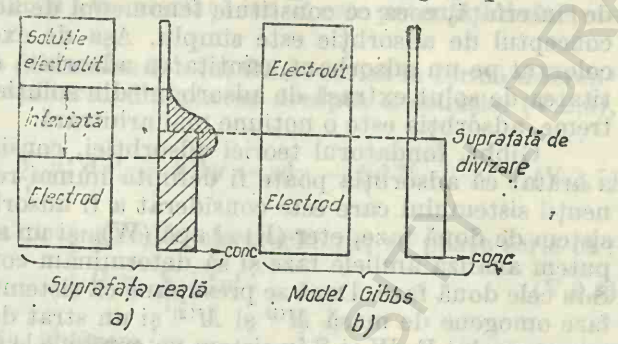


Fig. V.4. — Structura zonei de interfază electrod-electrolit. *a*) Suprafața reală. *b*) Modelul Gibbs.

separă. Ar fi deosebit de folositoare determinarea compoziției interfeței funcție de fracția molară, în același fel ca pentru fazele omogene. Totuși, acest lucru este foarte dificil deoarece concentrația în interfață variază continuu de-a lungul grosimii ei. O definiție macroscopică simplificată a interfeței poate fi obținută folosind modelul propus de Gibbs [11]. Conform acestui model (figura V.4 b), fazele rămîn omogene pînă la o suprafață geometrică de *divizare* care totdeauna este paralelă cu cele două faze omogene. În acest model, grosimea interfeței este egală cu zero. Un asemenea model în care zona de interfață se reduce la o suprafață matematică de divizare a celor două faze omogene este evident, imaginar. În realitate, sistemele reale conțin, așa cum am arătat înainte, în afara fazelor omogene din punct de vedere energetic și o interfață de grosime finită care poate fi considerată o regiune care este formată din strate multiple, care este neomogenă și neautonomă din punct de vedere energetic.

Este important de arătat că tratarea termodinamică a sistemelor reale cu interfețe formate din strate multiple [11,12] a ajuns la rezultate identice cu acelea obținute cu ajutorul modelului simplificat al lui Gibbs. Acest lucru constituie o dovadă că proprietățile unei suprafețe reale în echilibru pot fi descrise funcție de variabilele asociate suprafeței Gibbs. Ținînd seama de aceste rezultate, este ușor de înțeles că pentru studiul termodinamic al stratului dublu se folosește modelul simplificat al suprafeței de divizare Gibbs.

2.2.2. *Tensiunea superficială și energia liberă de suprafață.* Să considerăm două faze cu o interfață de contact plană de s cm^2. Întreg sistemul constă din n_1 molecule de tip 1, n_2 molecule de tip n_2 etc. O asemenea interfață este caracterizată prin energia liberă Gibbs G_s pe care o vom defini ca lucrul necesar pentru a mări reversibil interfața cu un cm^2 la temperatură și presiune constante și cantitate constantă de materie în sistem.

$$G_s = \left(\frac{\partial G}{\partial s}\right)_{T,p,n_1 \ldots n_i} \qquad (V.2,1)$$

[10] R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans, D. H. Everett, „Surface Tension and Adsorption", Longman, London, 1966, p. 21, 363, 390.
[11] I. W. Gibbs, „Collected Works", 2 vol., N.Y., 1908, p. 219
[12] E. A. Guggenheim , „Thermodynamics", Amsterdam, 1957, p. 44—79.

Cînd cele două faze sînt lichide, sau una lichidă şi cealaltă gazoasă, energia liberă de suprafaţă poate fi măsurată direct, fiind numeric egală cu tensiunea superficială γ.

2.2.3. *Adsorbţia.* Unii componenţi ai fazelor în contact se pot acumula sau se pot găsi în cantitate mai mică decît în restul sistemului în zona de interfaţă, ceea ce constituie fenomenul de adsorbţie. În cazul extrem, conceptul de adsorbţie este simplu. Aşa de exemplu, la adsorbţia unui colorant pe un adsorbant, cantitatea adsorbită este definită ca fiind cantitatea de solut extrasă de adsorbant din soluţie. În cazuri mai puţin extreme, adsorbţia este o noţiune mai arbitrară.

Gibbs, fondatorul teoriei adsorbţiei, considerînd această dificultate a arătat că adsorbţia poate fi definită numai relativ la unul din componenţii sistemului care este considerat a fi adsorbit. Dacă se consideră un sistem de două faze, eter (E) şi apă (W), şi un solut S solubil în ambele, putem analiza ambele faze şi să determinăm concentraţiile pentru E, W, S în cele două faze. Dacă se presupune că sistemul poate fi descris ca două faze omogene de masă $M^{(1)}$ şi $M^{(2)}$ şi un strat de suprafaţă de masă $M^{(S)}$, constanţa lui E, W şi S în sistem va conduce la 3 ecuaţii :

$$\begin{aligned} M^{(1)}c_E^{(1)} + M^{(2)}c_E^{(2)} + M^{(S)}c_E^{(S)} &= M_E \\ M^{(1)}c_W^{(1)} + M^{(2)}c_W^{(2)} + M^{(S)}c_W^{(S)} &= M_W \\ M^{(1)}c_S^{(2)} + M^{(2)}c_S^2 + M^{(S)}c_S^S &= M_S \end{aligned} \qquad \text{(V.2,2)}$$

În aceste 3 ecuaţii sînt 6 necunoscute în raport cu $M^{(1)}$, $M^{(2)}$ şi M^S şi trei concentraţii de suprafaţă. Să presupunem în mod arbitrar că nici eterul şi nici apa nu sînt adsorbite ($c_E^S = c_W^S = 0$, ceea ce înseamnă că ecuaţiile pot fi rezolvate pentru produsul $M^S c_S^S$. Acest lucru ne arată că masa totală a solutului în interfaţă (denumită exces de suprafaţă) poate fi calculată. În general, din cele arătate mai sus se observă că atunci cînd sînt prezenţi n componenţi, poate fi calculat excesul de suprafaţă a $n - 2$ componenţi. În mod obişnuit, acest exces de suprafaţă este împărţit la suprafaţa macroscopică a interfeţei, ceea ce conduce la excesul de suprafaţă specific Γ_i.

Există o strînsă legătură între excesul de suprafaţă Γ_i şi energia liberă de suprafaţă G_s. Un drum simplu care să ne conducă la această relaţie este de a porni de la ecuaţia diferenţială a energiei libere Gibbs G a întregului sistem :

$$G = U + pV - TS \qquad \text{(V.2,3)}$$

în care U este energia internă, p presiunea, V volumul, S entropia, iar T temperatura. Generalizarea ecuaţiei pentru energia liberă Gibbs (G) potrivită pentru o interfaţă caracterizată prin tensiunea superficială $\gamma(G_s)$ şi suprafaţa s (la care lucrul W necesar pentru a-i creşte volumul actual V şi suprafaţa s prin cantităţile dV şi ds este : $dW = -pdV + \gamma ds$ poate fi exprimată de relaţia :

$$G = U + pV - \gamma s - TS \qquad \text{(V.2,4)}$$

Dacă pentru această ecuaţie se scrie diferenţiala totală, se obţine :

$$dG = dU - pdV - \gamma ds - TdS + Vdp - sd\gamma - SdT \qquad \text{(V.2,5)}$$

În conformitate cu legea I a termodinamicii se poate scrie că pentru orice schimb la echilibru :

$$\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V - \gamma \mathrm{d}s - T\mathrm{d}S = \sum_i \overline{\mu}_i^s \mathrm{d}n_i^s \qquad \text{(V.2,6)}$$

unde n_i este numărul de specii i la interfață iar $\overline{\mu}_i^s$ este potențialul electrochimic al lui i.

Înlocuind în ecuația generalizată a lui Gibbs scrisă în forma diferențială (ecuația (V.2,5) cu valoarea din partea dreaptă a ecuației (V.2,6), se obține :

$$\mathrm{d}G = \sum_i \overline{\mu}_i^s \mathrm{d}n_i^s + V\mathrm{d}p - s\mathrm{d}\gamma - S\mathrm{d}T \qquad \text{(V.2,7)}$$

Ținînd seama de definiția potențialului electrochimic, se poate scrie că :

$$G \equiv \sum_i \overline{\mu}_i^s n_i^s \qquad \text{(V.2,8)}$$

Diferențiind această relație, obținem :

$$\mathrm{d}G = \sum_i \overline{\mu}_i^s \mathrm{d}n_i^s + \sum_i n_i^s \mathrm{d}\overline{\mu}_i^s \qquad \text{(V.2,9)}$$

Scăzînd (V. 2,7) din (V.2,9) se obține :

$$\sum_i n_i^s \mathrm{d}\overline{\mu}_i^s + s\,\mathrm{d}\gamma + S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}p = 0 \qquad \text{(V.2,10)}$$

Nominalizînd această ecuație pentru suprafața unitate și notînd entropia pentru suprafața unitate cu litera s și de asemenea scriind că raportul $n_i^s/s = \Gamma_i$ (excesul de suprafață), obținem cunoscuta relație Gibbs-Duhem :

$$\sum_i \Gamma_i \mathrm{d}\overline{\mu}_i^s + s\,\mathrm{d}T - \frac{V}{s}\mathrm{d}p = -\mathrm{d}\gamma \qquad \text{(V.2,11)}$$

Pentru procesele izoterme-izobare această ecuație se transformă în ecuația pentru adsorbție a lui Gibbs sau izoterma de adsorbție a lui Gibbs :

$$\sum \Gamma_i \mathrm{d}\overline{\mu}_i^s = -\mathrm{d}\gamma \qquad \text{(V.2,12)}$$

Această ecuație arată legătura între variația energiei libere de interfață (tensiunea de interfață) și potențialul electrochimic al componentului i. Din ecuație reise de asemenea că Γ_i (excesul de suprafață, care este raportul n_i^s/s) reprezintă cantitatea, din componentul i, ce trebuie adăugată sistemului atunci cînd interfața crește cu 1 cm^2.

Dacă în ecuația izotermei de adsorbție a lui Gibbs se separă speciile încărcate i de speciile neîncărcate j, putem să scriem :

$$-\mathrm{d}\gamma = \sum_j \Gamma_j \mathrm{d}\mu_j^s + \sum_i \Gamma_i \mathrm{d}\overline{\mu}_i^s \qquad \text{(V.2,13)}$$

sau știind că potențialul electrochimic este exprimat de suma potențialului chimic și a celui electric : $\overline{\mu} = \mu + ze\varphi$, vom scrie că :

$$-\mathrm{d}\gamma = \sum_j \Gamma_j \mathrm{d}\mu_j^s + \sum_i \Gamma_i \mathrm{d}\mu_i^s + \sum_i \Gamma_i ze\,\mathrm{d}\varphi \qquad \text{(V.2,14)}$$

Atunci cînd concentrația speciilor chimice j și i este constantă, $d\mu_j^s = d\mu_i^s = 0$, (V.2,13) devine :

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i z e d\varphi \qquad (V.2,15)$$

Notînd că :

$\Gamma_i z e$ = sarcina de interfață (σ_M), obținem :

$$-\left(\frac{d\gamma}{d\varphi}\right)_{T,p,\mu} = \sigma_M \qquad (V.2,16)$$

Această relație care exprimă dependența dintre tensiunea superficială γ, potențialul de electrod φ și sarcina de pe metal σ_M este cunoscută sub numele de ecuația lui Lippmann.

În continuare se va arăta cum expresiile termodinamice generale de mai sus, pot fi obținute pornind de la un caz practic.

Grahame și Witney [13] au arătat că la electrodul ideal polarizabil se poate aplica izoterma de absorbție a lui Gibbs. Dacă se consideră celula electrochimică :

$$Cu' | Ag | AgCl | KCl,\ H_2O,\ L | HgM | Cu''$$

în care HgM este un electrod de amalgam în contact cu un solvent L complet miscibil în apă. La acest electrod se aplică o tensiune în așa fel, încît el este practic un electrod ideal polarizat. În cazul acestui sistem electrochimic se folosește izoterma de absorbție Gibbs la temperatură și presiune constantă sub forma ecuației (V.1,13).

Alegem Hg^+, M^+ și electronul e drept componenți ai fazei amalgam iar K^+, Cl^-, H_2O și L drept componenți ai soluției, atunci ecuația (V.2,12) devine :

$$-d\gamma = (\Gamma_{Hg^+}\, d\bar{\mu}_{Hg^+} + \Gamma_{M^+} d\bar{\mu}_{M^+} + \Gamma_e d\bar{\mu}_e) + (\Gamma_{K^+} d\bar{\mu}_{K^+} + \Gamma_{Cl^-} d\bar{\mu}_{Cl^-}) + (\Gamma_{H_2O}\, d\mu_{H_2O} + \Gamma_L\, d\mu_L) \qquad (V.2,17)$$

Cele trei paranteze corespund componenților amalgam, speciilor ionice și speciilor neîncărcate. Ecuația (V.2,17) este transformată în așa fel încît să se elimine potențialele electrochimice singulare și să se introducă potențialul φ al electrodului de amalgam față de electrodul de referință. Acest rezultat se obține scriind toate ecuațiile de echilibru și prin introducerea ecuațiilor Gibbs-Duhem.

Condițiile de echilibru pentru amalgam și joncțiunea amalgam-cupru sînt :

$$\begin{aligned} \mu_M &= \bar{\mu}_{M^+} + \bar{\mu}_e \\ \mu_{Hg} &= \bar{\mu}_{Hg^+} + \bar{\mu}_e \\ \bar{\mu}_e &= \bar{\mu}_{e(Cu')} \end{aligned} \qquad (V.2,18)$$

Notînd că sarcina pe metal (σ_M) la unitatea de suprafață este :

$$\sigma_M = F(\Gamma_{Hg^+} + \Gamma_{M^+} - \Gamma_e) \qquad (V.2,19)$$

---

[13] D. C. Grahame, R. B. Whitney, *J. Amer, Chem. Soc.*, 64, 1548 (1942).

obținem primul grup de termeni în ecuația (V.2,17):

$$\Gamma_{Hg^+}\, d\bar{\mu}_{Hg^+} + \Gamma_{M^+} d\bar{\mu}_{M^+} + \Gamma_e d\bar{\mu}_e =$$

$$\Gamma_{Hg} d\mu_{Hg} + \Gamma_M d\mu_M - \frac{\sigma_M}{F}\, d\bar{\mu}_{e(Cu'')} \qquad (V.2,20)$$

În mod analog vom avea ecuații similare pentru echilibrul la joncțiunile Cu′—Ag—AgCl:

$$\mu_{KCl} = \bar{\mu}_{K^+} + \bar{\mu}_{Cl^-}$$

$$\sigma_M = -F(\Gamma_{K^+} - \Gamma_{Cl^-}) \qquad (V.2,21)$$

$$d\bar{\mu}_{Cl^-} = d\bar{\mu}_{e(Cu')}$$

Ținînd seama că firele de Cu′ și Cu″ au aceeași compoziție, se va putea scrie următoarea relație pentru tensiunea electrică ce se măsoară la aceste două fire:

$$d\bar{\mu}_{e(Cu')} - d\bar{\mu}_{e(Cu'')} = F d\varphi \qquad (V.2,22)$$

În această ecuație φ este tensiunea electromotoare a amalgamului care se citește la instrumentul de măsură față de electrodul de referință.

Combinînd (V.2,17) cu (V.2,22), obținem:

$$-d\gamma = \sigma_M d\varphi_- + \Gamma_{Hg^+} d\mu_{Hg} + \Gamma_{M^+} d\mu_M + \Gamma_{K^+} d\mu_{KCl} +$$

$$+ \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} + \Gamma_L d\mu_L \qquad (V.2,23)$$

Pentru amalgam și soluție pot fi scrise două ecuații Gibbs-Duhem:

$$X_{Hg} d\mu_{Hg} + X_M d\mu_M = 0 \qquad (V.2,24)$$

$$X_{KCl} d\mu_{KCl} + X_{H_2O} d\mu_{H_2O} + X_L d\mu_L = 0 \qquad (V.2,25)$$

în care X reprezintă fracția molară. În felul acesta se pot elimina două potențiale chimice în ecuația (V.2,23). Este convenabil să fie selecționate μ_{Hg} și μ_{H_2O} deoarece substanțele corespunzătoare se găsesc în exces foarte mare în soluția diluată sau în amalgamul diluat. Astfel:

$$-d\gamma = \sigma_M d\varphi_- + \left(\Gamma_{M^+} - \frac{X_M}{X_{Hg}} \Gamma_{Hg^+}\right) d\mu_M + \left(\Gamma_{K^+} - \frac{X_{KCl}}{X_{H_2O}}\right) d\mu_{KCl} +$$

$$+ \left(\Gamma_L - \frac{X_L}{X_{H_2O}} \Gamma_{H_2O}\right) d\mu_L \qquad (V.2,26)$$

Ecuația (V. 2,26) este relația fundamentală pentru analiza termodinamică a unui electrod ideal polarizabil particular. Din această relație reiese că numai excesul relativ de suprafață $\left(\text{de exemplu: } \Gamma_{M^+(Hg)} = \Gamma_{M^+} - \frac{X_M}{X_{Hg}} \Gamma_{Hg^+} \text{ etc.}\right)$ poate fi determinat de argumentații termodinamice. Deci ecuația (V.2,26) devine:

$$-d\gamma = \sigma_M d\varphi_- + \Gamma_{M^+(Hg)} d\mu_M + \Gamma_{K^+(H_2O)}\, d\mu_{KCl} + \Gamma_{L(H_2O)} d\mu_L \qquad (V.2,27)$$

Dacă electrodul de referinţă va fi reversibil în raport cu cationul în loc de a fi cu anionul, vom avea o relaţie similară cu (V.2,27). Deci ecuaţia (V.2,27) poate fi scrisă într-o formă condensată :

$$-\mathrm{d}\gamma = \sigma_M \mathrm{d}\varphi_{\pm} + \Gamma_{\pm}\mathrm{d}\mu \qquad \text{(V.2,28)}$$

Această ecuaţie, identică cu ecuaţia (V.2,14), este valabilă pentru T, p şi compoziţia electrodului constante. Γ_- este excesul de suprafaţă al anionului, iar Γ_+ este excesul de suprafaţă al cationului.

2.2.4. *Curba electrocapilară.* Deoarece φ este o variabilă independentă, este posibil a varia diferenţa de potenţial menţinînd constantă compoziţia celor două faze de la interfaţă. În acest caz, potenţialul chimic din ecuaţia (V.2,28) trebuie să fie constant astfel că la temperatură constantă ecuaţia (V.2,28) se reduce la ecuaţia lui Lippmann (vezi şi ecuaţia (V.2,16)) :

$$\sigma_M = -\left(\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}\varphi}\right)_{\mu} \qquad \text{(V.2,29)}$$

Această ecuaţie poate fi aplicată la sisteme cu orice tip de electrod de referinţă. Ea arată că sarcina σ_M pe metal poate fi obţinută din panta curbei γ funcţie de φ, curbă care este cunoscută sub numele de curba electrocapilară. Ea se trasează cu ajutorul electrometrului capilar elaborat de către Lippmann [14] (vezi figura V.5). Partea cea mai importantă a aparatului este electrodul capilar în care se găseşte mercurul în contact cu soluţia de electrolit.

Tensiunea superficială γ este proporţională cu înălţimea mercurului în tubul capilar necesară pentru a menţine interfaţa la un nivel dat în capilară. Constanta de proporţionalitate este obţinută folosind o soluţie cu proprietăţi electrocapilare cunoscute. Tensiunea superficială la inter-

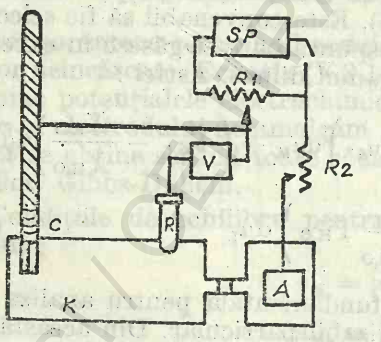


Fig. V.5. — Electrometrul capilar. *SP* — sursa stabilizată de curent; R_1, R_2 — rezistori; *V* — voltmetru electronic; *C* — electrodul capilar; *K* — celula electrochimică cu două compartimente; *R* — electrodul de referinţă; *A* — contraelectrodul.

faţa mercur-soluţie creşte sau scade funcţie de potenţialul aplicat între electrodul capilar şi un electrod de referinţă, lucru observat prin variaţia înălţimii coloanei de mercur în tubul capilar. Deoarece creşterea densităţii de sarcină are o acţiune de mărire a interfeţei, iar creşterea tensi-

[14] G. Lippmann, *Ann. Chim. phys.*, 5, 494 (1875).

unii superficiale o acțiune de contractare a sa, întotdeauna va avea loc o creștere a tensiunii superficiale odată cu scăderea densității de sarcină la interfață.

Un exemplu tipic al curbei electrocapilare este arătat în figura V.6. Panta acestui tip de curbe care are forma unei parabole este egală în orice

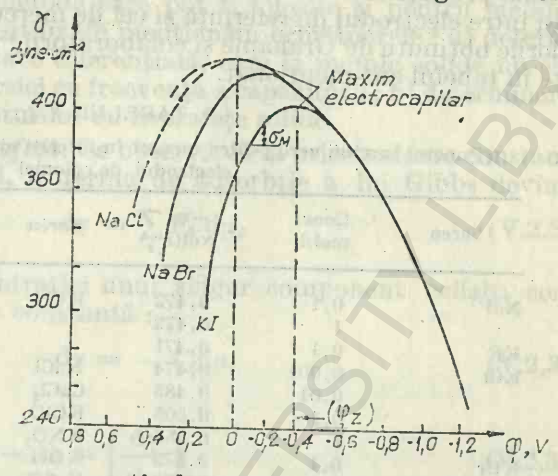


Fig. V.6. — Curba electrocapilară pentru mercur în diverse soluții de electrolit la 18°C.

punct cu sarcina luată cu semn negativ la stratul dublu electric al interfeței mercur-soluție. Pe ramura catodică raportul $d\gamma/d\varphi$ este pozitiv astfel că σ_M este negativ iar mercurul conține exces de electroni. Pe ramura anodică a curbei raportul $d\gamma/d\varphi$ este negativ și în mod corespunzător σ_M este pozitiv, deci pe electrod există un deficit de electroni sau un exces de ioni pozitivi.

2.2.4.1. *Punctul sarcinii zero sau potențialul sarcinii nule.* La maximul curbei electrocapilare, numit maximul electrocapilar (vezi figura V.6) sarcina este egală cu zero la ambele părți ale stratului dublu, iar potențialul corespunzător acestui punct se numește punctul sarcinii zero sau potențialul sarcinii nule (φ_z). Este important de subliniat faptul că absența stratului dublu electric, caracteristică pentru maximul electrocapilar, nu implică lipsa unui potențial electric între faza metalică și soluție, din următoarele considerente :

a) Un anumit ion are o tendință mai mare de adsorbție decît ionul de semn opus și astfel ionul adsorbit pe suprafața mercurului va forma un strat dublu electric în soluție cu ionii de semn opus chiar în condițiile lipsei sarcinilor de la maximul electrocapilar. La acest strat dublu va exista o diferență de potențial electric.

b) Soluția poate conține molecule dipolare (solvent) care pot fi orientate prin forțe de adsorbție pe suprafața metalică. Acest strat de dipol este echivalent cu un strat dublu electric căruia îi este asociată o cădere de potențial (potențialul de suprafață). Deci se poate trage concluzia că datorită adsorbției specifice a unor ioni sau adsorbției dipolilor de apă sau de alt solvent, nu se pot crea condiții pentru o interfață lipsită de exces de sarcină, deci nu se poate obține o interfață care să aibă un potențial egal cu zero.

Această concluzie arată că nu pot fi obținuți electrozi de referință al căror potențial de electrod să fie zero absolut și deci nu există electrozi cu ajutorul cărora să se determine potențialul absolut de electrod.

Potențialul sarcinii zero φ_z măsurat în raport cu un electrod de referință poate fi același indiferent de natura și concentrația unor electroliți, sau variază puternic în cazul altor electroliți. Acest lucru este ilustrat în tabelul V.2. Valorile pentru φ_z au fost determinate de diferiți autori cu destulă precizie înlăturîndu-se pe cît posibil potențialele de difuzie ce apăreau între electrodul de referință și cel de mercur. În particular se remarcă valorile obținute de Grahame și colaboratorii [15,16] care dealtfel sînt prezentate în tabelul sus-menționat.

TABELUL V.2

Punctul sarcinii zero pentru mercur în diferiți electroliți la 25°C față de electrodul de calomel

Sarea	Conc. mol/l	$-\varphi_z$ volți	Sarea	Conc. mol/l	$-\varphi_z$ volți
NaF	0,1	0,472	KCN	0,01	0,582
	1	0,472		0,1	0,684
KF	0,1	0,471		1	0,790
KCl	0,001	0,474	NaCl	1	0,557
	0,01	0,485	$CaCl_2$	1	0,556
	0,1	0,505	$KClO_4$	0,1	0,507
	1	0.555	KNO_3	0,1	0,516
KBr	0,1	0,573	KOH	0,1	0,476
KI	0,1	0,731	K_2CO_3	0,05	0,473
KSCN	0,1	0.625	K_2SO_4	0,05	0,470

În tabelul V.3 sînt prezentate valori ale lui φ_z pentru diferite metale față de electrodul de hidrogen, la temperatura camerei.

Importanța generală a potențialului sarcinii nule ca proprietate electrochimică importantă a metalelor a fost pusă în evidență prima dată de Frumkin [17]. Mai recent, Antropov [18] și Erșler [19] au arătat că această mărime influențează mai ales viteza de reacție electrochimică și adsorbția la electrozi.

TABELUL V.3

Metal	φ_z volți	Soluția de electrolit
Ag	−0,70	0,01 N Na_2SO_4
Cu	−0,02	0,02 N Na_2SO_4
Fe	−0,29	0.02 N Na_2SO_4
		0,1 N H_2SO_4
Ni	−0.06	0,001 N HCl
Pb	−0,69	0,001 N KCl
Zn	−0,63	1 N Na_2SO_4
Pt	+0,27	1 N Na_2SO_4

Ruetschi [20] a arătat că φ_z depinde liniar de lucrul de extracție electronică a metalelor. La metale solide policristaline valorile măsurate reprezintă media obținută de la fețele expuse ale cristalelor. Deoarece lucrul de extracție electronic variază foarte mult de la o față la alta a cristalului, în același mod variază și φ_z. Aceste variații ale lui φ_z la metale solide sînt o importantă sursă a heterogenității constantelor de viteză ale reacțiilor electrochimice. De asemenea, adsorbția ionilor și a moleculelor la un metal policristalin va fi determinată la o valoare echipotențială a potențialului

[15] D. C. Grahame, E. M. Coffin, I. I. Cummings, M. A. Poth, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1207 (1952).
[16] D. C. Grahame, R. P. Larsen, M. A. Poth., *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2978 (1949).
[17] A. N. Frumkin, *J. Fiz. Him.*, **5**, 240 (1934).
[18] L. I. Antropov, *J. Fiz. Him.*, **25**, 1494 (1951).
[19] B. V. Erșler, *Usp. Him.*, **21**, 237 (1952).
[20] P. Ruetschi, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 176 (1957); **110**, 835 (1963).

de electrod, de semnul și mărimea potențialului electrodic local care va avea valori diferite funcție de valorile lui φ_z ce depinde de fața cristalului.

φ_z depinde de adsorbția ionilor adsorbiți specific și de asemenea de temperatură.

Pentru determinarea lui φ_z au fost elaborate, în afara metodei curbei electrocapilare, o serie de metode care pot fi folosite și pentru metalele solide. Printre cele mai des utilizate menționăm următoarele : a) determinarea minimului de capacitate diferențială, care la metale solide nu este prea precisă din cauza dispersiei cu frecvența a capacității ; b) determinarea unghiului de contact al picăturilor cu suprafețe solide.

2.2.5. *Excesul de suprafață.* Se observă că la orice valoare constantă a potențialului de electrod, izoterma de adsorbție a lui Gibbs devine :

$$-\mathrm{d}\gamma = \sum_i \Gamma_i \, \mathrm{d}\mu_i \qquad \text{(V.2.30)}$$

sau în cazul variației concentrației unui singur component ceilalți componenți avînd concentrația constantă :

$$\mathrm{d}\gamma = -\Gamma_i \mathrm{d}\mu_i \qquad \text{(V.2,31)}$$

sau :

$$-\Gamma_i = \left(\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}\mu_i}\right)_{\varphi,\mu_k} \qquad \text{(V.2,32)}$$

În această ecuație, $\mu_i = \mu_{i+} + \mu_{i-}$

Dacă se scrie ecuația pentru potențialul chimic al speciei i :

$$\mu_i = (\mu^0_{i+} + \mu^0_{i-}) + RT \ln a_{i+} + RT \ln a_{i-} \qquad \text{(V.2,33)}$$

și se ține seama de activitățile anionilor și cationilor :

$$\mu_i = (\mu^0_{i+} + \mu^0_{i-}) + RT \ln a_{i+} a_{i-} \qquad \text{(V.2,34)}$$

exprimat de activitatea medie, dar cum produsul $a_{i+} a_{i-}$ este :

$$a_{i+} a_{i-} = a_{i\pm}$$

se va putea scrie ecuația pentru potențialul chimic în mod corespunzător :

$$\mu_i = (\mu^0_+ + \mu^0_-) + 2\,RT \ln a_{i\pm} \qquad \text{(V.2,35)}$$

Dacă se diferențiază (V.2,35), ținînd seama că μ_0 este o constantă, se obține :

$$\mathrm{d}\mu_i = 2RT \, \mathrm{d} \ln a_{i\pm} \qquad \text{(V.2,36)}$$

Înlocuind pe $\mathrm{d}\mu_i$ din (V.2,36) în (V.2,32), vom obține expresia :

$$\left(\frac{\mathrm{d}\gamma}{2RT \, \mathrm{d} \ln a_{i\pm}}\right)_{\varphi,\mu_k} = -\Gamma_i^{\pm} \qquad \text{V.2,37)}$$

care arată că panta curbei tensiune superficială — log a_i la potențial constant reprezintă excesul de suprafață al speciei considerate. Acest tip de ecuație este suficientă pentru determinarea tuturor componenților cu

excepția electronilor în faza metalică. Pentru determinarea experimentală directă a lui Γ_i se determină curbele electrocapilare pentru diferite compoziții, variind activitatea unui singur component. Apoi, din aceste curbe se

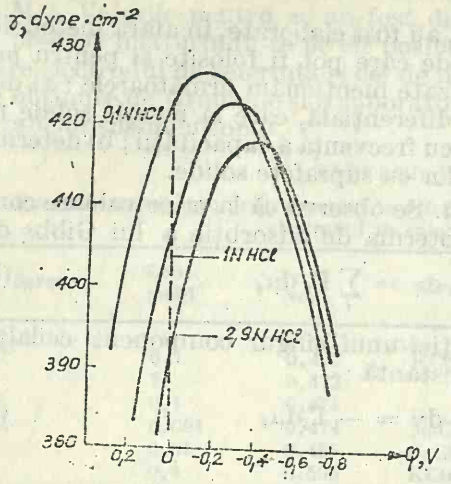


Fig. V.7. — Curbe electrocapilare pentru activități diferite ale soluțiilor de acid clorhidric cu ajutorul cărora se determină excesul de suprafață.

iau valorile lui γ la potențialul constant și se trasează curba tensiunii superficiale γ funcție de activitatea componentului a cărui compoziție este modificată : valoarea negativă a pantei acestei curbe reprezintă tocmai excesul de suprafață (vezi și figura V.7).

Aplicarea ecuației (V.2,36) cere folosirea unei celule fără potențial de difuzie și cu un electrod de referință, care să fie reversibil atît în raport cu anionul (pentru determinarea lui Γ_+) cît și cu cationul (pentru determinarea lui Γ_-). Grahame și Soderberg [21] au utilizat o metodă care a simplificat acest tip de măsurători. Metoda constă în folosirea unei celule cu joncțiune lichidă și un singur electrod de referință, așa cum este arătat la lanțul electrochimic :

$$Hg\,|c_1\,|c_2 \text{ electrod de referință}$$

Cele două compartimente conțin același electrolit la două concentrații diferite c_1 și c_2. Potențialul de difuzie dintre cele două compartimente ale celulei poate fi evaluat cu ajutorul ecuațiilor cunoscute ale acestui tip de potențial, iar potențialul de difuzie dintre c_2 și electrodul de referință nu este necesar să fie determinat deoarece rămîne tot timpul constant. Deci se poate calcula tensiunea electromotoare a celulei, la variația concentrației c_1, ceea ce corespunde unui φ_+ sau φ_- constant.

Această procedură nu numai că simplifică măsurătorile dar face posibilă măsurătoarea cu un electrod de referință care nu este reversibil în raport cu anionul sau cationul său. Cîteva rezultate obținute de Grahame sînt arătate în figurile V.8 și V.9. Se observă în aceste diagrame că Γ_- și Γ_+ cresc cînd σ_M crește pozitiv sau, respectiv, negativ. Aceasta se întîmplă datorită interacției între ion și electrod. Astfel se vede că în cazul anionilor (figura V.8) se atinge o valoare limită la valori negative mai mari ale lui σ_M. Pentru Γ_+ (figura V.9) se obține o valoare limită, în cazul KF odată cu creșterea sarcinii pozitive la electrod. Nu același lucru

[21] D. C. Grahame, B. A. Soderberg, *J. Chem. Phys.*, **22**, 449 (1954).

se întîmplă însă în cazuri similare pentru alte săruri. Dimpotrivă, la creșteri spre valori mai pozitive ale potențialului se observă o creștere a excesului relativ de cationi Γ_+ la suprafață. Această comportare care pare anormală, a fost explicată de Grahame[7] prin aceea că la adsorbția spe-

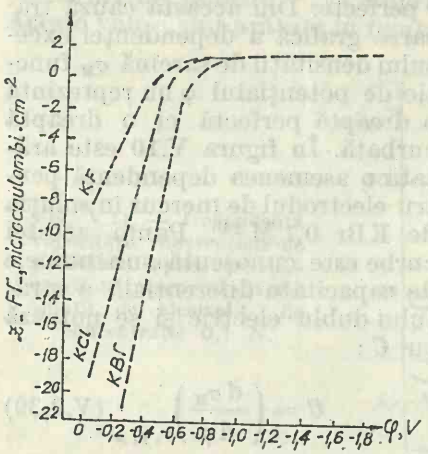


Fig. V.8. — Excesul de suprafață al anionilor pentru mercur în soluții 0,1 N de diferiți electroliți.

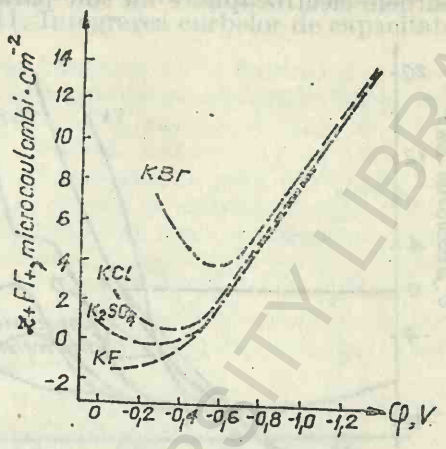


Fig. V.9. — Excesul de suprafață al cationilor pentru mercur în soluții 0,1 N de diferiți electroliți.

cifică a anionilor, sarcina pozitivă a electrodului este mai mult decît compensată prin sarcinile anionilor adsorbiți specific și astfel este posibilă atracția cationilor datorită acestei adsorbții supraechivalente a anionilor la electrod.

2.2.6. *Ecuația electrocapilară pentru electrozi cu transfer de sarcină.* Privită din punctul de vedere al teoriei termodinamice a electrocapilarității, singura diferență esențială care există între un electrod ideal polarizabil și un electrod la care are loc reacția electrochimică constă în faptul că electrodul cu transfer de sarcină are un grad de libertate mai puțin decît electrodul ideal polarizabil. Aceasta înseamnă că ecuația electrocapilară pentru un electrod reversibil cu transfer de sarcină trebuie să aibă o variabilă independentă mai puțin decît electrodul ideal polarizabil la care nu are loc reacția transferului de sarcină. Teoria curbei electrocapilare pentru electrozii reversibili cu transfer de sarcină a fost elaborată prima dată de către Grahame și Whitney [13] și a fost completată și lărgită de către Mohilner [22,23]. Această teorie arată că pentru electrozii cu transfer de sarcină nu mai este valabilă ecuația clasică a lui Lippmann asupra electrocapilarității ci o altă ecuație, care poate fi exprimată în forma următoare:

$$\left(\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}\varphi}\right)_{T,\,p,\,\mu} = -\sigma_M - 2F\Gamma_i \qquad \text{(V.2,38)}$$

unde Γ_i reprezintă excesul la suprafață al uneia din speciile cuplului redox implicat în reația de transfer de sarcină. Ideea fundamentală în

[22] D. M. Mohilner, *J. Phys. Chem.*, 66, 724 (1962).

[23] D. M. Mohilner, „Electroanalytical Chemistry, vol. I, ed. E. Bard, Edward Arnold, London, 1966, p. 241, 409.

obținerea unei ecuații de acest fel este aceea de a elimina potențialul chimic al substanței neutre care furnizează unul din componenți implicați în transferul de sarcină.

2.2.7. *Capacitatea diferențială și integrală a stratului electric dublu.* Curbele electrocapilare nu sînt parabole perfecte. Din această cauză trasarea grafică a dependenței excesului densității de sarcină σ_M funcție de potențialul φ nu reprezintă o dreaptă perfectă ci o dreaptă curbată. În figura V.10 este arătată o asemenea dependență pentru electrodul de mercur în soluția de KBr 0,1 M [24]. Panta acestei curbe este cunoscută sub numele de capacitate diferențială a stratului dublu electric și se notează cu C:

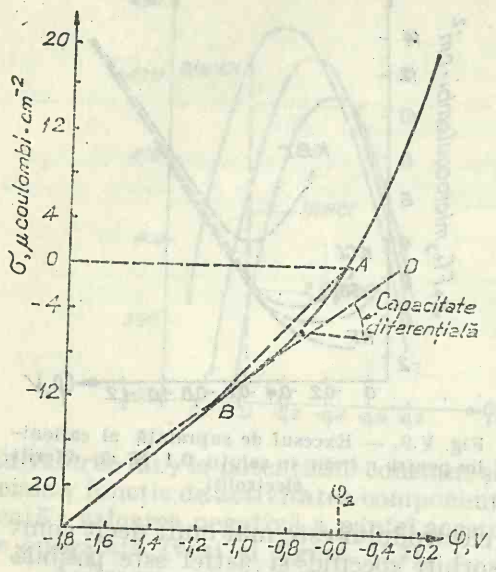


Fig. V.10. — Variația sarcinii σ_M funcție de potențialul de electrod în soluție 0,1 N KBr.

$$C = \left(\frac{d\sigma_M}{d\varphi}\right)_{T,p,\mu} \qquad (V.2,39)$$

unitățile pentru capacitatea diferențială fiind : μ coulomb · cm^{-2} · volt^{-1} sau μ farad · cm^{-2}.

Ecuația (V.2,39) poate fi obținută pornind de la ecuația lui Lippmann care arată că panta curbei electrocapilare este egală cu excesul de suprafață al densității de sarcină a electrodului ideal polarizabil (σ_M). Viteza variației pantei curbei electrocapilare este obținută prin diferențierea ecuației lui Lippmann, adică ea reprezintă derivata a doua a tensiunii superficiale γ în raport cu potențialul :

$$\left(\frac{d^2\gamma}{d\varphi^2}\right)_{T,p,\mu} = -\left(\frac{d\sigma}{d\varphi}\right)_{T,p,\mu} = C \qquad (V.2,40)$$

Această ecuație arată că valoarea capacității diferențiale poate fi obținută din a doua diferențiere grafică a curbei electrocapilare. O asemenea metodă nu este prea precisă din cauza diferențierilor repetate. Capacitatea diferențială poate fi însă obținută direct prin măsurători electrice de capacitate sau prin determinarea curbelor de încărcare. Deoarece măsurătorile de capacitate sînt mult mai precise decît cele de tensiune superficială, metoda măsurării capacității diferențiale este larg răspîndită pentru determinarea structurii stratului dublu electric.

Din ecuația (V.2,39) rezultă că pentru orice valoare a lui φ densitatea de sarcină pe metal σ_M este determinată de relația :

$$\sigma_M = \int_{\varphi_z}^{\varphi} C\, d\varphi \qquad (V.2,41)$$

[24] D. C. Grahame, M. A. Poth, I. I. Cummings). *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4422 (1952).

unde φ_z este valoarea lui φ la maximul electrocapilar (potențialul sarcinii nule). Folosind metoda punții de impedanță, Grahame a determinat capacitatea diferențială a electrodului ideal polarizabil într-o serie întreagă de săruri de potasiu [24], la diferite valori ale diferenței de potențial φ. Aceste valori sînt arătate în figura V.11. Integrarea curbelor de capacitate

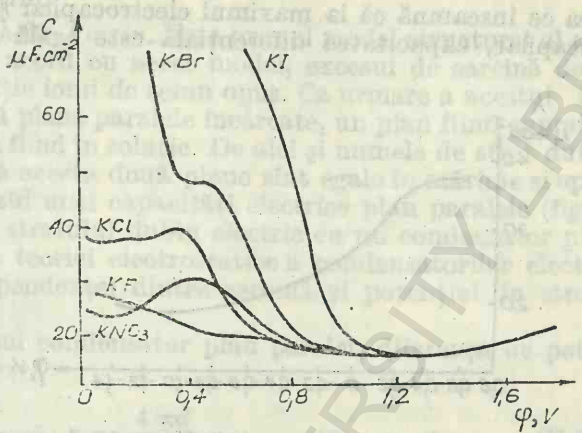


Fig. V.11. — Dependența capacității diferențiale de potențialul aplicat pe electrozii de mercur în diverse soluții de electrolit de concentrație 0,1 N.

diferențială între două valori ale lui φ dă diferența excesului de sarcină între aceste două potențiale. Pentru determinarea absolută a lui σ_M este însă necesar a se cunoaște valoarea lui φ_z pentru care $\sigma_M = 0$. Lucrul acesta este realizabil la electrozi lichizi pentru care se poate obține cu ușurință curba electrocapilară și deci se poate determina maximul electrocapilar. Pentru electrozi solizi însă, determinarea directă a lui σ_M este extrem de dificilă și de aceea obținerea unei valori exacte a lui φ_z este o problemă dificilă.

Printr-o dublă integrare a curbei $C - \varphi$ se poate obține curba electrocapilară :

$$\gamma = \gamma_{MEC} - \int_{\varphi}^{\varphi_z}\int_{\varphi}^{\varphi_z} c \, d\varphi \, d\varphi \qquad (V.2,42)$$

în care γ_{MEC} este tensiunea superficială la maximul electrocapilar. Un alt tip de capacitate înrudită cu capacitatea diferențială este așa-numita capacitate integrală K, exprimată de relația :

$$K = \frac{\sigma_M}{\varphi - \varphi_z} \qquad (V.2,43)$$

Pe o diagramă, C funcție de φ, K este egală cu panta corzii trasată din punctul φ_z pînă la punctul în chestiune. În figura V.10, capacitatea integrală în punctul B este panta liniei punctate $A-B$ trasată din φ_z (punctul A) pînă la punctul B. În exemplul de față sarcina σ_M în punctul B este $\sigma_M = -11{,}6$ μ coulombi·cm² și $\varphi = -1{,}10$ V. De asemenea $\varphi_z = -0{,}574$ V față de electrodul normal de calomel. Astfel :

$$K = \frac{-11{,}6}{-1{,}10 + 0{,}57} \mu F \cdot cm^{-2} = 22 \, \mu F \cdot cm^{-2}$$

În acelaşi timp capacitatea diferenţială în acelaşi punct (B) este panta tangentei $B—D$ la curba σ_M funcţie de φ. Valoarea sa este de $C = 16\mu F \cdot cm^{-2}$. Cînd $\varphi = \varphi_z$ valoarea lui $C = K$ sau :

$$\lim K_{\varphi \to \varphi_z} = C_{(\varphi z)}$$

ceea ce înseamnă că la maximul electrocapilar şi numai la maximul electrocapilar, capacitatea diferenţială este egală cu capacitatea integrală.

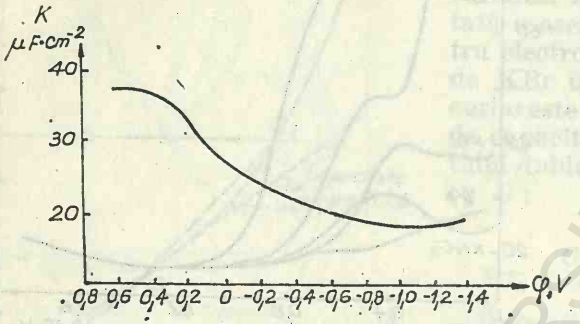


Fig. V.12. — Variaţia capacităţii integrale K funcţie de potenţialul electrodului de mercur în soluţie 0,5M de Na_2SO_4.

S-a observat[7] că valoarea lui K variază cu potenţialul aplicat. Acest lucru este ilustrat de figura V.12. De asemenea şi C variază cu potenţialul, cum se va arăta în alt paragraf.

Conform celor arătate mai sus, capacitatea integrală K, reprezintă sarcina totală divizată prin diferenţa de potenţial totală, iar capacitatea diferenţială reprezintă viteza de variaţie a sarcinii în raport cu potenţialul.

Capacitatea integrală se calculează uşor din capacitatea diferenţială cu ajutorul ecuaţiilor (V.2,41) şi (V.2,43).

$$K = \frac{1}{\varphi - \varphi_z} \int_{\varphi_z}^{\varphi} C \, d(\varphi - \varphi_z) \qquad (V.2,44)$$

iar capacitatea diferenţială poate fi obţinută din capacitatea integrală folosind următoarea relaţie :

$$C = K + \varphi \left(\frac{dK}{d\varphi} \right) \qquad (V.2,45)$$

În general, capacitatea diferenţială este o mărime cu mult mai utilă pentru studiul şi lămurirea structurii stratului dublu electric decît capacitatea integrală, deoarece prin măsurătorile exprimentale care se fac cu ajutorul punţilor de impedanţă sau al curbelor de încărcare, totdeauna se obţin valori ale capacităţii diferenţiale şi nu ale capacităţii integrale.

3. MODELE STRUCTURALE ALE STRATULUI DUBLU ELECTRIC

Teoria termodinamică a electrodului ideal polarizabil permite obţinerea unor informaţii generale asupra proprietăţilor de echilibru la stratul dublu electric. Această tratare termodinamică nu este în măsură să

explice cum influenţează structura stratului dublu electric asupra variaţiei diferitelor mărimi speciale ale acestora (exemplu poate fi variaţia tensiunii superficiale funcţie de potenţial).

Pentru a obţine relaţii între tensiunea superficială şi potenţial sau între sarcină şi potenţial este necesară elaborarea unor modele structurale ale stratului dublu electric.

3.1. *Modelul Helmholtz-Perrin.* Este primul model structural al stratului dublu electric. În acord cu acest model, excesul de sarcină de pe metal va atrage din soluţie ionii de semn opus. Ca urmare a acestui fapt interfaţa constă din două plane paralele încărcate, un plan fiind suprafaţa metalică iar celălalt plan fiind în soluţie. De aici şi numele de strat dublu. Densităţile de sarcină pe aceste două plane sînt egale în mărime şi opuse ca semn, exact ca în cazul unei capacităţi electrice plan paralele (figura V. 13). Prin echivalarea stratului dublu electric cu un condensator plan, a fost posibilă aplicarea teoriei electrostatice a condensatorilor electrici în vederea explicării dependenţei dintre sarcină şi potenţial în stratul dublu.

Astfel, în cazul unui condensator plan paralel, diferenţa de potenţial φ la plăcile sale este :

$$\varphi = \frac{4\pi d}{\varepsilon}\sigma_M \qquad (V.3,1)$$

în care d este distanţa dintre plăcile condensatorului, iar ε permitivitatea mediului. Prin diferenţierea ecuaţiei (V.3,1) se obţine :

$$d\varphi = \frac{4\pi d}{\varepsilon} d\sigma_M \qquad (V.3,2)$$

Dacă această expresie se introduce în ecuaţia lui Lippmann (ecuaţia (V.2,16), se obţin condiţiile pentru integrarea sa :

$$\int d\gamma = -\frac{4\pi d}{\varepsilon}\int \sigma_M d\sigma_M \qquad (V.3,3)$$

Prin integrare, (V.3,3) devine :

$$\gamma + \text{const.} = -\frac{4\pi d}{\varepsilon}\frac{1}{2}\sigma_M^2 \qquad (V.3,4)$$

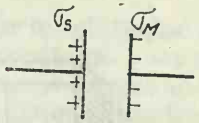


Fig. V.13. — Modelul Helmholtz al stratului dublu electric.

Constanta de integrare se poate determina dacă se ţine seama că, la maximul electrocapilar, tensiunea superficială are valoarea maximă (γ_{max}) iar $\sigma_M = 0$. În aceste condiţii (V.3,4) capătă forma :

$$\text{const.} = -\gamma_{max}$$

De unde se poate scrie :

$$\gamma = \gamma_{max} - \frac{4\pi d}{\varepsilon}\frac{\sigma_M^2}{2} \qquad (V.3,5)$$

BCUIAŞI / CENTRUL UNIVERSITARY

sau :

$$\gamma = \gamma_{max} - \frac{\varepsilon}{4\pi d}\frac{1}{2}\varphi^2 \qquad (V.3,6)$$

Această ecuație bazată pe modelul Helmholtz-Perrin arată că dependența între tensiunea superficială și potențial este exprimată de o parabolă. În adevăr, curbele electrocapilare experimentale sînt parabole, dar cle nu sînt parabole perfect simetrice, ci au o anumită asimetrie care variază după natura soluțiilor electrolitice în care se efectuează măsurătorile electrocapilare.

În acord cu teoria condensatorilor plani, se știe că valoarea capacității electrice a acestora este constantă indiferent de potențialul aplicat acestuia $\left(C = \frac{\varepsilon}{4\pi d}\right)$. Constanța capacității condensatorilor plani este în contradicție cu datele experimentale privind stratul dublu, electric, date care arată o variație a capacității diferențiale cu potențialul aplicat electrodului.

În consecință această discrepanță între modelul simplu de condensator plan al stratului dublu electric și datele experimentale conduc la concluzia că acesta nu se comportă în realitate ca o simplă capacitate plan-paralelă.

3.2. *Modelul Gouy-Chapman al stratului dublu difuz.* Pentru a explica variația capacității diferențiale funcție de potențialul aplicat electrozilor a fost elaborat modelul stratului dublu difuz. În adevăr, Gouy [3] și independent de el Chapman [4] au arătat că datorită mișcării termice a ionilor, excesul de sarcină ionică nu poate fi localizat într-un singur plan în stratul dublu. Dimpotrivă, va avea loc difuzia excesului de sarcină în partea din soluție a stratului dublu, adică sarcina va avea o repartiție spațială constituind așa-numitul strat dublu difuz de grosime finită. Calculul distribuției sarcinilor sub acțiunea forțelor termice și a celor electrostatice, efectuat de către Gouy (într-o manieră care amintește pe aceea a lui Debye-Hückel în calculul atmosferei ionice a soluțiilor de electrolit) este prezentat în cele ce urmează.

În partea din electrolit a stratului dublu electric, se ia un volum laminar așezat la distanța x, paralel cu suprafața electrodului (vezi figura V.14). Densitatea de sarcină σ_x în acest volum laminar poate fi calculată

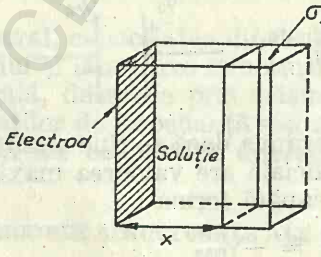


Fig. V.14. — Volumul laminar corespunzător modelului Gouy al stratului dublu electric.

ținînd seama că la transferul unui ion de tip i, din soluție, unde concentrația sa este n_i^s la un punct așezat la distanța x de electrod, se efectuează un lucru electric W_i.

Aplicînd acestui sistem legea distribuţiei Boltzmann, concentraţia ionului i la distanţa x va fi dată de expresia :

$$n_i^x = n_i^s \exp\left(-\frac{W_i^x}{kT}\right) \qquad (V.3,7)$$

Dacă sarcina unui ion de tip i este z_i, e_0 (e_0 fiind sarcina electronului, iar z_i valenţa ionului i), densitatea sarcinii de exces σ_x la distanţa x de la electrod va fi :

$$\sigma_x = \sum_i z_i e_0 n_i^x = \sum_i x_i e_0 n_i^s \exp\left(-\frac{W_i^x}{kT}\right) \qquad (V.3,8)$$

Deoarece densitatea de sarcină σ_x depinde de poziţie numai în direcţia x, ea trebuie să fie considerată uniformă într-un plan paralel cu suprafaţa electrodului. Relaţia (V.3,8) arată că σ_x depinde de concentraţia speciilor în soluţie şi de forţele contrare de interacţie electrostatică şi termică exprimate în termenul exponenţial.

Relaţia generală între potenţialul φ_x (potenţialul în punctul x) şi densitatea sarcinii σ_x în acelaşi punct este exprimată de ecuaţia lui Poisson :

$$-\operatorname{div} \varepsilon \operatorname{grad} \varphi_x = 4\pi\sigma_x \qquad (V.3,9)$$

unde ε este permitivitatea mediului (sau capacitatea inductivă specifică a mediului la punctul x). Deoarece se ia în consideraţie numai direcţia x (distanţa de la electrod), ecuaţia generală (V.3,9) se foloseşte în forma unidimensională :

$$-\frac{\partial}{\partial x}\left(\varepsilon \frac{\partial \varphi_x}{\partial x}\right) = 4\pi\sigma_x \qquad (V.3,10)$$

Ecuaţia (V.3,8) combinată cu (V.3,10) conduce la expresia :

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\varepsilon \frac{\partial \varphi_x}{\partial x}\right) = -4\pi e_0 \sum_i z_i n_i^s \exp\left(-\frac{W_i^x}{kT}\right) \qquad (V.3,11)$$

Ecuaţia (V.3,11) cunoscută sub numele de ecuaţia Boltzmann-Poisson poate fi integrată direct dacă se presupune că lucrul W_i^x este de natură pur electrostatică şi depinde numai de valenţa şi nu de natura ionului, aşa cum arată relaţia :

$$W_i^x = z_i e_0 (\varphi_x - \varphi_s) \qquad (V.3,12)$$

în care φ_s este potenţialul electric al ionilor în soluţie, iar ε permitivitatea mediului dielectric. ε are o valoare medie constantă între soluţie şi punctul aşezat la distanţa x de la electrod. În general ε depinde de gradientul de potenţial, adică depinde de intensitatea cîmpului electric şi anume, cînd intensitatea cîmpului electric creşte, permitivitatea (deci şi constanta dielectrică) descreşte spre o valoare limită (saturarea dielectrică). La intensităţile cîmpului electric din zona stratului dublu electric de cîteva milioane volţi/cm, va exista fără îndoială o anumită saturare dielectrică, care ar trebui să fie luată în considerare în calcul. Totuşi, în teoria Gouy-Chapman acest efect este neglijat, iar efectuarea integrării ecuaţiei (V.3,11) se face ţinînd seama de identitatea :

$$\frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial x^2} = \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial \varphi_x}\left(\frac{\partial \varphi_x}{\partial x}\right)^2 \qquad (V.3,13)$$

şi de (V.3,12), care conduce la scrierea ecuaţiei (V.3,11) într-o formă convenabilă pentru integrare :

$$\frac{\partial}{\partial \varphi_x}\left(\frac{\partial \varphi_x}{\partial x}\right)_x^2 = -\frac{8\pi}{\varepsilon_{x-s}} \sum_i z_i e_0 n_i^s \exp\left(-\frac{z_i e_0(\varphi_x - \varphi_s)}{kT}\right) \quad \text{(V.3,14)}$$

Prin rearanjare, (V.3,14) devine :

$$\partial\left(\frac{\partial \varphi_x}{\partial x}\right)_x^2 = -\frac{8\pi}{\varepsilon_{x-s}} \sum_i z_i e_0 n_i^s \exp\left(\frac{z_i e_0 (\varphi_x - \varphi_s)}{kT}\right) \quad \text{(V.3,15)}$$

Integrala acestei ecuaţii este dată de expresiile :

$$\left(\frac{\partial \varphi_x}{\partial x}\right)_x^2 = \frac{8\pi}{\varepsilon_{x-s}} \int \sum_i z_i e_0 n_i^s \exp\left(-\frac{z_i e_0(\varphi_x - \varphi_s)}{kT}\right) \partial \varphi_x =$$

$$= \frac{8\pi}{\varepsilon_{x-s}} \sum_i \frac{z_i e_0 n_i^s \exp\left(-\frac{z_i e_0(\varphi_x - \varphi_s)}{kT}\right)}{-z_i e_0 / kT} + \text{const.} =$$

$$= \frac{8\pi kT}{\varepsilon_{x-s}} \sum_i n_i^s \exp\left[-\frac{z_i e_0 (\varphi_x - \varphi_s)}{kT}\right] + \text{const.} \quad \text{(V.3,16)}$$

Constanta de integrare se evaluează ţinînd seama că în soluţie, la distanţa $x \to \infty$, intensitatea cîmpului electric $\partial \varphi_x / \partial x$ este zero, adică :

$$\text{const.} = -\frac{8\pi kT}{\varepsilon_{x-s}} \sum_i n_i^s \quad \text{(V.3,17)}$$

Introducînd această valoare în (V.3,16), se obţine :

$$\left(\frac{\partial \varphi_x}{\partial x}\right)^2 = \frac{8\pi kT}{\varepsilon_{x-s}} \sum_i n_i^s \left\{\exp\left[-\frac{z_i e_0(\varphi_x - \varphi_s)}{kT}\right] - 1\right\} \quad \text{(V.3,18)}$$

În cazul electroliţilor z-z valenţi vom avea $z_+ = z_- = z$ şi $n_+^s = n_-^s = n^s$, care înlocuiţi pentru valorile corespunzătoare din ecuaţia (V.3,18) vor conduce la expresia :

$$\left(\frac{\partial \varphi_x}{\partial x}\right)_x^2 = \frac{8\pi kT}{\varepsilon_{x-s}} \sum n^s \left\{\exp\left[-\frac{ze_0(\varphi_x - \varphi_s)}{kT}\right] - 1\right\} =$$

$$= \frac{8\pi kT}{\varepsilon_{x-s}} n^s \left\{\exp\left[\frac{ze_0(\varphi_x - \varphi_s)}{kT}\right] - 1 + \exp\left[-\frac{ze_0(\varphi_x - \varphi_s)}{kT}\right] - 1\right\} =$$

$$= \frac{8\pi kT}{\varepsilon_{x-s}} n^s \left\{\exp\left[\frac{ze_0(\varphi_x - \varphi_s)}{2kT}\right] - \exp\left[-\frac{ze_0(\varphi_x - \varphi_s)}{kT}\right]\right\}^2 \quad \text{(V.3,19)}$$

Dar cum : $e^{+x} - e^{-x} = 2 \operatorname{sh} x$, forma finală a ecuaţiei integrate este următoarea :

$$\left(\frac{\partial \varphi_x}{\partial x}\right)_x^2 = \frac{32 \pi kT n^s}{\varepsilon_{x-s}} \operatorname{sh}^2 \frac{ze_0(\varphi_x - \varphi_s)}{2kT} \quad \text{(V.3,20)}$$

BCU ARHIVA CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

sau :

$$\left(\frac{\partial \varphi_x}{\partial x}\right)_x = \pm \left[\frac{32\,\pi kT\,n^s}{\varepsilon_{x-s}}\right]^{\frac{1}{2}} \operatorname{sh} \frac{ze_0(\varphi_x - \varphi_s)}{2kT} \qquad \text{(V.3,21)}$$

care exprimă valoarea gradientului de potențial în soluție în stratul dublu difuz, la distanța x de la electrod.

Ca de obicei cînd apar rădăcini pătrate în probleme de chimie, semnul rădăcinii pătrate în ecuația (V.3,21) trebuie să fie ales pe baza unor cauze

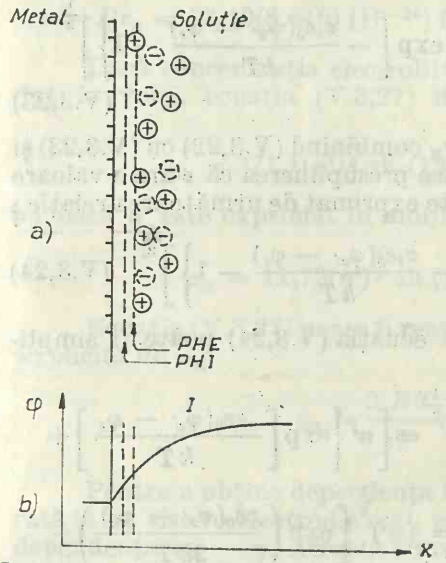


Fig. V. 15. — a) Modelul stratului dublu fără adsorbție specifică $\sigma_M < 0$. *b*) Profilul potențialului prin stratul dublu.

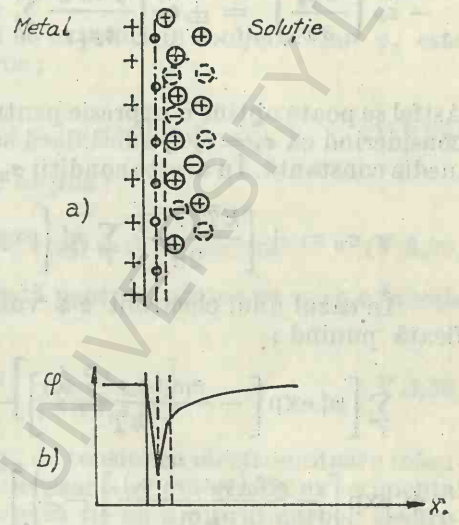


Fig. V. 16. — *a*) Modelul stratului dublu cu adsorbție specifică $\sigma_M > 0$. *b*) Profilul potențialului în stratul dublu cu adsorbție specifică.

sau raționamente fizice. Criteriul fizic fundamental al alegerii semnului în cazul de față, este electroneutralitatea întregii regiuni a stratului dublu electric.

Pentru absența adsorbției specifice, excesul densității de sarcină pe metal σ_M va fi echilibrat numai prin adsorbția nespecifică a ionilor de semn contrar în stratul difuz. Cationii tind să migreze din regiuni cu potențial electric mai mare spre regiuni cu potențial electric mai mic, adică în direcția cîmpului, iar anionii vor migra în direcție contrară. Dacă σ_M este negativ $d\varphi/dx$ va fi potitiv, astfel încît cationii vor fi atrași iar anionii respinși de la suprafața metalului (figura V.15), deci semnul din partea dreaptă a ecuației (V.3,21) va fi opus semnului lui σ_M. În cazul adsorbției specifice, excesul de sarcină echilibrat de adsorbția nespecifică în stratul difuz nu mai este σ_M, ci suma algebrică $(\sigma_M + \sigma_i)$, unde σ_i este excesul de sarcină ce rezultă din adsorbția specifică a ionilor în stratul Helmholtz interior (figura V.16). În prezența adsorbției specifice semnul din partea dreaptă a ecuației (V.3,21) trebuie să fie opus aceluia cu care este notată suma $(\sigma_M + \sigma_i)$.

Fie x' distanța celor mai apropiați ioni de electrod, dacă nu există un strat de dipoli orientați la interfață, sau dacă potențialul datorat unui astfel de strat este neglijabil la $x \geqslant x'$, atunci inducția electrică la o distanță mai mică decît x' de electrod se va datora în întregime excesului de sarcină de pe metal, adică :

$$4\pi\sigma_M = -\varepsilon_{x'}\left(\frac{\partial\varphi_x}{\partial x}\right)_{x'}, \qquad (V.3,22)$$

Această inducție trebuie să fie egală cu inducția electrică la distanța x' obținută din ecuația (V.3,19), adică :

$$-\varepsilon_{x'}\left(\frac{\partial\varphi_x}{\partial x}\right) = \pm\varepsilon_{x'}\left[\frac{8\pi kT}{\varepsilon_{x'-s}}\sum_i n_i^s\left\{\exp\left[-\frac{z_i e_0(\varphi_{x'}-\varphi_s)}{kT}\right]-1\right\}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (V.3,23)$$

Astfel se poate obține o expresie pentru σ_M combinînd (V.3,22) cu (V.3,23) și considerînd că $\varepsilon_{x'} = \varepsilon_{x'-s}$ adică dacă se face presupunerea că ε are o valoare medie constantă. În aceste condiții σ_M este exprimat de următoarea relație :

$$\sigma_M = \pm\left[\frac{kT\varepsilon_{x'-s}}{2\pi}\sum_i n_i^s\left\{\exp\left[-\frac{z_i e_0(\varphi_{x'}-\varphi_s)}{kT}\right]-1\right\}\right]^{\frac{1}{2i}} \qquad (V.3,24)$$

În cazul unui electrolit z-z valent ecuația (V.3,24) poate fi simplificată punînd :

$$\sum_i\left[n_i^s\exp\left[-\frac{z_i e_0(\varphi_{x'}-\varphi_s)}{kT}\right]-1\right]^{\frac{1}{2}} = \left[n^s\left\{\exp\left[\frac{ze_0(\varphi_{x'}-\varphi_s}{kT}\right]+\right.\right.$$

$$\left.\left.+\exp\left[-\frac{ze_0(\varphi_{x'}-\varphi_s)}{kT}\right]-2\right\}\right]^{\frac{1}{2}} = (n^s)^{\frac{1}{2}}\left[\exp\left(\frac{ze_0(\varphi_{x'}-\varphi_s)}{2kT}\right)+\right.$$

$$\left.+\exp-\left(\frac{ze_0(\varphi_{x'}-\varphi_s)}{2kT}\right)\right] = 2(n^s)^{\frac{1}{2}}\operatorname{sh}\frac{z\,e_0(\varphi_{x'}-\varphi_s)}{2kT}$$

de unde :

$$\sigma_M = \pm\left[\frac{2kTn^s\varepsilon_{x'-s}}{\pi}\right]^{\frac{1}{2}}\operatorname{sh}\frac{z\,e_0(\varphi_{x'}-\varphi_s)}{2kT} \qquad (V.3,25)$$

Dacă se consideră $\varphi_{x'}$ potențialul electric la planul Helmholtz extern, iar φ_s potențialul electric în soluție, atunci $\varphi_{x'}-\varphi_s = \varphi_2$ reprezintă potențialul electric caracteristic stratului difuz. În acest caz, pentru o soluție de electrolit $z-z$ valent relația (V.3,25) devine :

$$\sigma_M = \left[\frac{2\,kTn^s\varepsilon_{x'-s}}{\pi}\right]^{\frac{1}{2}}\operatorname{sh}\frac{z\,e_0\varphi_2}{2kT} \qquad (V.3,26)$$

sau trecînd la constantele R și F, ecuația (V.3,26) se poate scrie :

$$\sigma_M = +(8\,RT\varepsilon)^{\frac{1}{2}}(n^s)^{\frac{1}{2}}\operatorname{sh}\frac{zF\varphi_2}{2RT} \qquad (V.3,27)$$

Se ia semnul plus în partea dreaptă a expresiei astfel ca semnul lui σ_M să fie același cu semnul lui φ_2.

În cazul adsorbției specifice se poate folosi aceeași ecuație ținînd însă seama că termenul din partea stîngă a ecuației (V.3,24) sau (V.3,27) devine ($\sigma_M + \sigma_i$).

Pentru a folosi ecuațiile (V.3,24) și (V.3,27) în calcule practice este necesar a înlocui valorile permitivității solventului la diferite temperaturi.

Permitivitatea ε este egală cu produsul între constanta dielectrică D și permitivitatea spațiului liber ε_0 (ε_0 este o constantă universală și are valoarea de $8{,}849 \times 10^{-14}$ farad$\cdot$cm^{-1}).

La 25°C constanta dielectrică a apei este de 78, 49. Astfel pentru apă la 25°C permitivitatea va avea valoarea :

$$\varepsilon = D\varepsilon_0 = 78{,}49(8{,}849)\,(10^{-14})\,\text{farad}\cdot\text{cm}^{-1} = 6{,}946\cdot 10^{-12}\,\text{farad}\cdot\text{cm}^{-1}$$

Dacă concentrația electrolitului se exprimă în mol/cm^3 iar φ_2 este dat în volți, ecuația (V.3,27) devine;

$$\sigma_M = 371{,}1(n^s)^{\frac{1}{2}}\,\text{sh}\,(19{,}46\,z\,\varphi_2)\;\mu\,\text{coulomb}\cdot\text{cm}^{-2} \qquad \text{(V.3,28)}$$

iar dacă n^s este exprimat în mol/l, se obține :

$$\sigma_M = 11{,}72(n^s)^{\frac{1}{2}}\,\text{sh}\,(19{,}46\,z\,\varphi_2)\;\mu\,\text{coulomb}\cdot\text{cm}^{-2} \qquad \text{(V.3,29)}$$

Ecuația (V.3,27) poate fi rearanjată pentru a obține pe φ_2 ca o funcție explicită de σ_M

$$\varphi_2 = \frac{2\,RT}{zF}\,\text{sh}^{-1}\left[\frac{\sigma_M}{\sqrt{8RT\,\varepsilon\,n^s}}\right] \qquad \text{(V.3,30)}$$

Pentru a obține dependența lui φ_2 de tensiunea electromotoare măsurată la un sistem electrodic real, este necesar a se determina experimental dependența $\sigma_M - \varphi$. Aceasta se realizează fie cu ajutorul curbei electrocapilare, fie cu ajutorul măsurătorilor de capacitate diferențială.

După ce se cunoaște dependența $\sigma_M - \varphi$ se pot obține grafice $\varphi_2 - \varphi$, calculînd valoarea lui φ_2 pentru diferitele valori ale lui σ_M și punînd pe φ_2 obținut pe această cale în curba $\varphi_2 - \varphi$ la valoarea corespunzătoare a lui σ_M pentru un φ dat. O asemenea dependență a lui φ_2 funcție de φ este arătată în figura V.17.

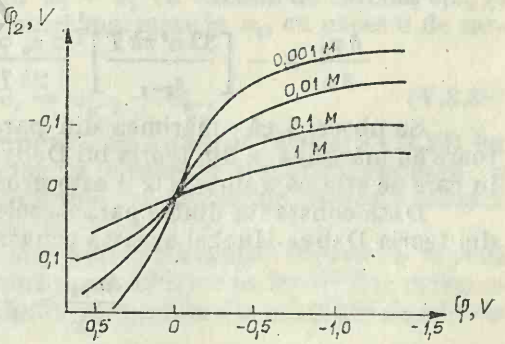


Fig. V.17. — Variația potențialului φ_2 funcție de potențialul aplicat φ în soluții de NaF.

Din (V.3,28) sau (V.3,29) se poate deduce tensiunea superficială prin integrarea ecuației lui Lippmann. Variația tensiunii superficiale funcție de potențial obținută prin calcul cu ajutorul ecuației (V.3,28) sau (V.3,29) este în complet dezacord cu datele experimentale așa cum a fost arătat de Frumkin [25], fapt care arată că teoria lui Gouy-Chapman asupra stratului dublu difuz nu este satisfăcătoare.

[25] A. N. Frumkin, *Phil. Mag.*, **40**, 384 (1920).

3.2.1. *Determinarea sarcinii spațiale* σ_d *din stratul dublu difuz.* Cantitatea de sarcină din stratul dublu difuz (așa-numita sarcină spațială) se poate calcula folosind legea lui Gauss din electrostatică, lege care se referă la sarcina conținută într-o suprafață închisă (cutia Gaussiană). Sarcina din cutia Gaussiană este egală cu $\varepsilon/4\pi$ de înmulțit cu aria suprafeței închisă (luată ca unitate) și înmulțită cu componenta cîmpului normal pe suprafață, adică :

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{\partial \varphi_x}{\partial x} \qquad \text{(V.3,31)}$$

În această ecuație termenul $\frac{\partial \varphi_x}{\partial x}$ este exprimat de ecuația (V.3,21). Pentru calcularea lui σ_d cu ajutorul legii lui Gauss, se consideră totalitatea sarcinilor de la suprafața electrodului ($x = 0$) pînă în soluție ($x = \infty$). În această situație se consideră și potențialul φ_x la punctul $x = 0$, adică φ_0. Ecuația pentru sarcina spațială σ_d este dată de combinarea ecuației (V.3,31) cu ecuația (V.3,21) :

$$\sigma_d = -2\left[\frac{\varepsilon_{x-s} n^s k T}{2\pi}\right]^{\frac{1}{2}} \operatorname{sh}\frac{z e_0 \varphi_0}{2kT} \qquad \text{(V.3,32)}$$

3.2.2. *Variația potențialului în stratul dublu difuz.* Variația cu distanța a potențialului prin stratul dublu difuz se obține prin integrarea cîmpului $\partial \varphi_x/\partial x$. Integrarea se face pornind de la ecuația (V.3,21) la care se face simplificarea :

$$\operatorname{sh}\frac{z e_0 \varphi_x}{2k T} \cong \frac{z e_0 \varphi_x}{2k T} \qquad \text{(V.3,33)}$$

Această simplificare se face scriind funcția sh sub formă de serie și luînd în considerare numai primul termen al seriei. Pe baza acestor simplificări ecuația (V.3,21) se poate scrie :

$$\frac{\partial \varphi_x}{\partial x} \cong -\left[\frac{32 n^s \pi k T}{\varepsilon_{x-s}}\right]^{\frac{1}{2}} \frac{z e_0 \varphi_x}{2kT} \cong -\left[\frac{8\pi n^s (z e_0)^2}{\varepsilon_{x-s} kT}\right]^{\frac{1}{2}} \varphi_x \qquad \text{(V.3,34)}$$

Se observă că mărimea din paranteză este o constantă asemănătoare cu mărimea $\varkappa$ din teoria lui Debye-Hückel asupra atmosferei ionice, în care se știe că valoarea $\varkappa^{-1}$ este grosimea efectivă a atmosferei ionice.

Dacă constanta dintre parantezele ecuației (V.3,34) se identifică cu $\varkappa$ din teoria Debye-Hückel această ecuație se poate scrie :

$$\frac{\partial \varphi_x}{\partial x} = -\varkappa \varphi_x \qquad \text{(V.3,35)}$$

Prin integrarea acestei ecuații se obține :

$$\ln \varphi_x = -\varkappa x + \text{const.} \qquad \text{(V.3,36)}$$

Pentru evaluarea constantei de integrare se consideră că la $x \to 0$; $\varphi_x = \varphi_0$. Urmează că :

$$\varphi_x = \varphi_0 \exp(-\varkappa x) \qquad \text{(V.3,37)}$$

care demonstrează că în stratul dublu difuz potențialul scade exponențial de la suprafața electrodului în soluție, așa cum se observă și în figura V.18, astfel că la distanța $x \to \infty$ el devine zero. Ecuația (V.3,37) mai arată că odată cu creșterea lui n^s crește și $\varkappa$ deci φ_x scade mai abrupt.

Dacă sarcina din zona stratului dublu difuz se presupune a fi plasată pe un plan paralel cu suprafața electrodului și așezat la distanța $\varkappa^{-1}$ de acesta, adică dacă stratul dublu difuz este asimilat cu un condensator plan cu distanța $\varkappa^{-1}$ dintre armături, se poate scrie că $-\sigma_d = \sigma_M$.

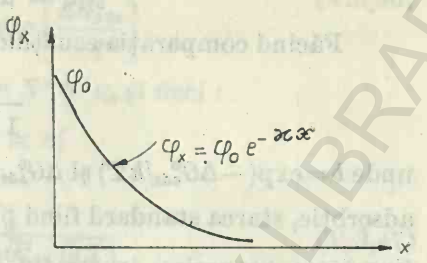


Fig. V.18. — Profilul potențialului în stratul dublu difuz.

3.3. *Modelul lui Stern al stratului dublu electric.* În teoria lui Gouy ionii sînt considerați puncte matematice care se pot apropia la orice distanță de electrod. În felul acesta, capacitatea diferențială calculată pe baza teoriei Gouy este mult mai mare decît aceea a ionilor de mărime finită. Gouy [26] a menționat această simplificare existentă în modelul său, iar Stern [5], în 1924, a clarificat perfect neajunsurile teoriei stratului dublu difuz. El a postulat că ionii nu pot să se apropie mai mult de electrod decît planul celei mai mari apropieri (noțiune similară cu aceea dată de Debye și Hückel în teoria atmosferei ionice). A presupus de asemenea că acest plan al celei mai mari apropieri este același pentru cationi și anioni, subliniind însă într-o notă că această presupunere poate să nu fie adevărată. Stern presupune că ionii ce ating planul celei mai mari apropieri la suprafața electrodului pot fi considerați adsorbiți specific iar natura legăturii între ei și electrod este diferită de aceea descrisă în cazul teoriei Gouy, adică în acest proces de adsorbție intervin forțe specifice neelectrostatice. Excesul de sarcină din soluție poate fi considerat a fi constituit din două contribuții dacă se ține seama de faptul că ionii adsorbiți specific pe planul celei mai mari apropieri formează un strat compact la distanța $x_1 - x_2$ cu excesul de sarcină σ^s_{1-2} și ionii din stratul difuz așezați la distanță mai mare la x_2, cu excesul de sarcină σ^s_{2-s}. Astfel:

$$-\sigma_M = \sigma_s = \sigma^s_{1-2} + \sigma^s_{2-s} \qquad \text{(V.3,38)}$$

În această ecuație σ^s_{2-s} este determinat cu ajutorul relației (V.3,32) iar σ^s_{1-2} a fost determinat de Stern folosind o metodă statistică similară cu aceea utilizată în determinarea izotermei lui Langmuir. Această metodă este descrisă sumar în cele ce urmează.

Trăsătura esențială a unui model pentru adsorbție care să se supună izotermei lui Langmuir este ca adsorbția să aibă loc pe locuri fixe independente. În felul acesta potențialul chimic al speciilor i în echilibru de adsorbție poate fi scris în forma:

$$\mu_i = \mu_i^{0,A} + kT \ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \qquad \text{(V.3,39)}$$

în care θ este gradul de acoperire (fracția din suprafață ocupată de către particulele adsorbite). Dacă se consideră că adsorbția se face din fază

[26] G. Gouy, *Ann. Phys.*, 7, 163 (1917).

gazoasă, μ_i este determinat de potențialul chimic al aceleiași specii în fază gazoasă :

$$\mu_i = \mu_i^{0,G} + kT \ln P \qquad \text{(V.3,40)}$$

Făcînd comparația ecuațiilor (V.3,39) și (V.3,40), rezultă :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = bP \qquad \text{(V.3,41)}$$

unde $b = \exp(-\Delta G^0_{ads}/kT)$ și $\Delta G^0_{ads} = \mu_i^{0,A} - \mu^{0,G}$ este energia liberă standard de adsorbție, starea standard fiind presiunea unitate în faza gazoasă și $\theta = \frac{1}{2}$ (jumătate acoperire) în stratul de adsorbție.

Același model poate fi folosit și pentru adsorbția ionilor din soluție dacă se presupune că solventul este un dielectric fără structură.

Ecuația (V.3,40) se înlocuiește cu o alta pentru potențialul electrochimic $\bar{\mu}_i$ al adsorbatului în soluție :

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^{0,s} + kT \ln x_i^s \qquad \text{(V.3,42)}$$

în care x_i^s este fracția molară a speciei i în soluție.

Deoarece Stern a considerat soluția ca o rețea tridimensională cu poziții independente și bine localizate, potențialul electrochimic al adsorbantului în soluție va putea fi exprimat de relația :

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^{0,s} + kT \ln \frac{\theta'}{1-\theta'} \qquad \text{(V.3,43)}$$

unde θ' reprezintă fracțiunea pozițiilor ocupate de adsorbat. Izoterma de adsorbție obținută cu ajutorul ecuației (V.3,39) și (V.3,40), folosind potențialul electrochimic în (V.3,39) și presupunînd că termenii electric și de concentrație sînt independenți, este de forma :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{\theta'}{1-\theta'} \exp\left[-\Delta \bar{G}^0_{ads}/kT\right] \qquad \text{(V.3,44)}$$

unde $\Delta \bar{G}^0$ este energia liberă electrochimică standard a adsorbției.

Dacă N^1 este numărul de poziții pe cm^2 în regiune și N^s este numărul de poziții pe cm^3 în soluție, vom avea :

$$\theta = \frac{n_i^1}{N^1} \text{ și } \theta' = \frac{n_i^s}{N^s}$$

unde n_i^1 este numărul de ioni $\cdot$ cm^{-2} în regiune, iar n_i^s este numărul de ioni $\cdot$ cm^{-3} în soluție. Cu aceste valori ale lui θ și θ' ecuația (V.3,44) poate fi scrisă în forma folosită în Stern :

$$\frac{N^1 - n_i^1}{N^s - n_i^s} \exp\left[-\frac{\Delta \bar{G}^0_{ads}}{kT}\right] = \frac{n_i^1}{n_i^s} \qquad \text{(V.3,45)}$$

Numărătorul exponențialei a fost descris de Stern ca fiind lucrul efectuat atunci cînd este adsorbită o particulă din soluție. Această mărime repre-

zintă variaţia în energia liberă electrochimică standard care însoţeşte acest proces. Ecuaţia (V.3,45) poate fi scrisă în forma :

$$n_i^1 = \frac{N^1}{1 + \frac{N^s - n_i^s}{n^s} \exp\left[\frac{\Delta\bar{G}^0_{ads}}{kT}\right]} \qquad (V.3,46)$$

Stern a presupus că pentru soluţii diluate $N^s \gg n_i$ şi deci :

$$\frac{n_i^s}{N^s - n_i^s} \cong \frac{n_i^s}{N^s} \cong x_i^s$$

adică :

$$n_i = \frac{N^1}{1 + \frac{\exp[\Delta\bar{G}^0_{ads}/kT]}{x_i^s}} \qquad (V.3,47)$$

Excesul de sarcină/cm² la stratul adsorbit specific este dat de relaţia :

$$\sigma^s_{1-2} = \sum_i z_i e_0 n_i^s \qquad (V.3,48)$$

care pentru un electrolit binar devine :

$$\sigma^s_{1-2} = z_i e_0 N^1 \left[\frac{1}{1 + \frac{\exp[\Delta\bar{G}^0_{+\,ads}/kT]}{x^s}} - \frac{1}{1 + \frac{\exp[\Delta\bar{G}^0_{-\,ads}/kT]}{x^s}}\right] \qquad (V.3,49)$$

unde x^s este fracţia molară a electrolitului în soluţie. Aşa cum a arătat Stern, ecuaţia (V.3,49) se bazează pe presupunerea că adsorbţia anionilor şi a cationilor are loc independent, adică pe suprafaţă sînt poziţii N' care adsorb numai anioni şi poziţii N' care adsorb numai cationi. Un asemenea model nu poate fi însă valabil pentru o suprafaţă omogenă ca aceea a mercurului.

Stern a înlăturat această dificultate substituind pe 2 în locul lui 1 în numitorul ecuaţiei (V.3,49). Acest lucru este echivalent cu înlocuirea ecuaţiei (V.3,39) prin ecuaţia :

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^{0,A} + kT \ln\left(\frac{\theta}{1 - 2\theta}\right) \qquad (V.3,50)$$

care este forma corectă a potenţialului electrochimic al uneia din cele două specii adsorbite atunci cînd ambele sînt adsorbite în aceeaşi măsură. În acest caz însă valoarea 2 este corectă numai atunci cînd $\sigma^s_{1-2} = 0$ şi astfel Stern a sugerat că adevărata valoare trebuie să fie cuprinsă între 1 şi 2, apropiindu-se de 1 cînd σ^s_{1-2} devine mare pozitiv sau negativ, adică atunci cînd adsorbţia unei specii este mică. Pentru soluţii diluate : $\exp\left[\frac{\Delta\bar{G}^0_{ads}}{kT}\right] \gg x^s$, astfel că 1 sau 2 în numitor poate fi neglijat.

O ecuaţie mult mai generală a fost propusă de Esin şi Markov [27] pentru cazul adsorbţiei mixte a doi ioni în cantităţi neegale :

$$\bar{\mu}_+ = \bar{\mu}_+^{0,A} + kT \ln\left(\frac{\theta_+}{1 - \theta_+ - \theta_-}\right) \qquad (V.3,51)$$

$$\bar{\mu}_- = \bar{\mu}_-^{0,A} + kT \ln\left(\frac{\theta_-}{1 - \theta_+ - \theta_-}\right) \qquad (V.3,52)$$

[27] O. A. Esin, B. F. Markov, *Acta Physicochimica*, 10, 353 (1939).

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din (V.3,51), (V.3,52) și (V.3,42) pentru θ_+ și θ_- și din (V.3,48) scrisă în forma :

$$\sigma_{1-2}^s = z_i e_0 N_i^1 (\theta_+ - \theta_-) \qquad \text{(V.3,53)}$$

se obține o izotermă Langmuir mixtă :

$$\sigma_{1-2}^s = \frac{z_i e_0 N^1 x^s (b^+ - b^-)}{1 + (b_+ + b_-) x^s} \qquad \text{(V.3,54)}$$

unde :

$$b_+ = \exp\left[-\frac{\Delta\bar{G}^0_{+\,\text{ads}}}{kT}\right]$$

$$b_- = \exp\left[-\frac{\Delta\bar{G}^0_{-\,\text{ads}}}{kT}\right]$$

În cele mai multe cazuri experimentale este adsorbită numai o specie ionică. În consecință fie b_+, fie b_- trebuie să fie luat egal cu zero depinzînd de tipul ionului ce se adsoarbe. Aceasta însemnează că un termen din paranteza ecuației (V.3,49) trebuie să fie neglijat.

3.4. *Capacitatea diferențială a stratului dublu electric.* Dacă diagramele $\sigma_M - \varphi$ ar fi liniare, capacitatea diferențială ar fi constantă, iar stratul dublu electric s-ar comporta ca o capacitate simplă exprimată de modelul primitiv a lui Helmholtz. Dar curbele capacității diferențiale arată o puternică dependență de potențial. Această dependență a fost studiată de Grahame și este prezentată în curbele figurii V.19 B pentru soluții de NaF de diferite concentrații, în care valorile de potențial sînt exprimate în raport cu potențialul sarcinii nule. Aceste curbe arată că odată cu des-

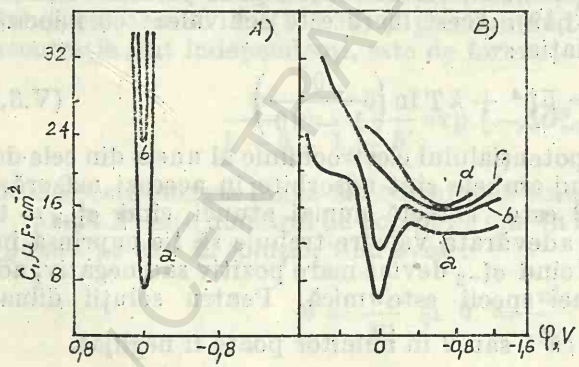


Fig. V.19. — Variația capacității diferențiale funcție de potențial. *A*) în conformitate cu teoria Gouy; *B*) obținută experimental.

creșterea concentrației NaF se observă un minim al capacității din ce în ce mai accentuat la potențialul sarcinii nule. Acest fenomen care apare în cazul soluțiilor diluate și în absența adsorbției specifice, poate fi înțeles ținînd seama de modelul lui Stern asupra stratului dublu electric. Astfel dacă se consideră φ_M potențialul metalului (potențialul intern), diferența totală de potențial între metal și soluție (potențial Galvani) ($\Delta\varphi$) va fi egală cu :

$$\Delta\varphi = \varphi_M - \varphi_s$$

În cazul stratului dublu compact și difuz această diferență de potențial poate fi exprimată în forma :

$$\Delta\varphi = (\varphi_M - \varphi_s) = (\varphi_M - \varphi_{x_2}) + (\varphi_{x_2} - \varphi_s) = (\varphi_M - \varphi_{x_2}) + \varphi_2 \quad (V.3,55)$$

unde φ_{x_2} este potențialul electric la PHE. Diferențiind ecuația de mai sus în raport cu σ_M, obținem :

$$\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial\sigma_M} = \frac{\partial[\varphi_M - \varphi_{x_2}]}{\partial\sigma_M} + \frac{\partial\varphi_2}{\partial\sigma_M} \quad (V.3,56)$$

Variabila electrică ce poate fi modificată este $\varphi_\pm$ sau φ_{ref}. $\varphi_\pm$ poate fi dezvoltată astfel :

$$\varphi_\pm = (\varphi^{Cu} - \varphi_M) + (\varphi_M - \varphi_s) + (\varphi_s - \varphi^{IN}) + (\varphi^{IN} - \varphi^{Cu'}) \quad (V.3,57)$$

unde $(\varphi^{Cu} - \varphi_M)$ este diferența dintre potențialul intern al metalului M și al legăturii cu firul de cupru; $(\varphi_s - \varphi^{IN})$ este diferența de potențial între soluția și electrodul indicator; iar $(\varphi^{IN} - \varphi^{Cu'})$ este diferența de potențial dintre electrodul indicator și firul de legătură din cupru. În expresia (V.3,57) singurul termen variabil este $(\varphi_M - \varphi_s)$ la o compoziție dată a soluției. Astfel, pentru o soluție dată, orice variație a lui φ (potențialul electrodului ideal polarizabil în raport cu electrodul indicator sau cu un electrod de referință) va reprezenta de fapt diferența de potențial Galvani $\Delta\varphi = \varphi_M - \varphi_s$, astfel că se poate scrie expresia :

$$\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial\sigma_M} = \frac{\partial\varphi}{\partial\sigma_M} = \frac{1}{C} \quad (V.3,58)$$

din care rezultă că termenul din partea stîngă este egal cu valoarea reciprocă a capacității diferențiale . Dealtfel fiecare termen al ecuației (V.3,56) are dimensiunea unei capacități, astfel că această ecuație poate fi scrisă și sub forma :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C^i} + \frac{1}{C^d} \quad (V.3,59)$$

unde C^i este capacitatea diferențială a stratului compact, iar C^d este capacitatea diferențială a stratului difuz. Ecuația (V.3,59) are forma ecuației clasice pentru circuitul echivalent constituit din două capacități (C^i și C^d) în serie. Astfel capacitatea diferențială totală măsurată a unui electrod ideal polarizabil în absența adsorbției specifice poate fi reprezentată printr-un circuit echivalent care constă dintr-o combinație de capacități diferențiale în serie ale stratului compact și difuz. Schema de circuit al

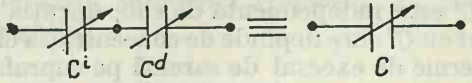


Fig. V.20. — Circuitul electric echivalent al stratului dublu compact și difuz.

stratului dublu electric al unui astfel de electrod este cea din figura V.20, din care se observă că atît stratul compact cît și cel difuz sînt reprezentate sub forma unor capacități variabile care atestă faptul că C^i și C^d nu sînt mărimi constante.

Prin diferențierea ecuației (V.3,27) se poate observa că capacitatea diferențială a stratului difuz pentru un electrolit z-z valent va avea

următoarea dependență de φ_2 :

$$C^d = \frac{\partial \sigma_M}{\partial \varphi_2} = \sqrt{\frac{2z^2F^2\varepsilon n^s}{RT}} \operatorname{ch} \frac{zF\varphi_2}{2RT} \qquad \text{(V.3,60)}$$

Pentru soluții apoase la 25°C ecuația (V.3,60) devine :

$$C^d = 228{,}5\sqrt{(n^s)} \operatorname{ch}(19{,}46\, z\varphi_2) \qquad \text{(V.3,61)}$$

în care C^d este exprimat în microfarad · cm^{-2}, φ_2 în volți, iar n^s în moli/l. Ecuația (V.3,61) arată că C^d este o funcție ce depinde de cosinusul hiperbolic al potențialului. Funcția cosinus hiperbolic este reprezentată grafic prin parabole inverse, așa cum se observă în figura V.19 A care reprezintă valorile capacității diferențiale a stratului difuz C^d funcție de potențial. Din aceste curbe se observă că C^d are o valoare minimă la maximul electrocapilar, ceea ce este o indicație că C^d va avea o contribuție mare la determinarea valorii lui C (capacitatea diferențială totală) în vecinătatea acestui punct. Cu cît deviază spre valori mai mari negative sau pozitive de la φ_z, cu atît C^d va crește mai rapid și astfel contribuția sa la valoarea lui C scade. Deoarece C^d variază liniar cu rădăcina pătrată a concetrației electrolitului, contribuția sa va fi în vecinătatea lui φ_z din ce în ce mai importantă odată cu scăderea concentrației. Astfel, în soluții de NaF 10^{-3}m (curba *a* în figura V.19 B) capacitatea diferențială măsurată este influențată puternic de C^d în imediata vecinătate a lui φ_z apărînd un pronunțat minim în curba $C - \varphi$. În soluție 10^{-2}m, influența este de asemenea apreciabilă (curba *b*). În soluții 10^{-1}m (curba *c*) contribuția lui C^d la capacitatea diferențială măsurată este mică chiar și în vecinătatea lui φ_z. Faptul că capacitatea diferențială măsurată *(C)* a unui electrod ideal polarizabil rareori se ridică peste valoarea de 40—50μF · cm^{-2}, este o indicație că C^i are o valoare finită, deoarece pentru valori mari ale lui C^d :

$$C = C^i$$

Acesta este motivul pentru care teoria Gouy-Chapman nu a putut explica diferența între valorile calculate ale capacității diferențiale și cele măsurate experimental. Astfel, în teoria Gouy, capacitatea diferențială C măsurată, era confundată cu C^d capacitatea diferențială a stratului difuz. Numai teoria lui Stern care presupune existența celor două strate, compact și difuz, reprezentate prin capacitățile legate în serie C^i și C^d poate explica calitativ valoarea capacității măsurate C.

Verificarea cantitativă a teoriei lui Stern asupra capacității stratului dublu electric a fost efectuată de Frumkin [28] și mai ales de Grahame [7]. Acesta din urmă a arătat că C^i variază cu potențialul de electrod pe întreg domeniul de potențial investigat. În absența adsorbției specifice el a găsit că C^i este independentă de concentrația electrolitului, ceea ce este în contrast cu C^d care depinde de concentrația electrolitului. În schimb C^i depinde puternic de excesul de sarcină pe suprafața metalului (σ_M) și de temperatură, așa cum se observă în figura V.21.

3.5. *Valabilitatea teoriei Gouy-Chapman-Stern (GCS) asupra stratului dublu electric.* Teoria stratului dublu electric așa cum a fost elaborată de Gouy, Chapman și Stern (GCS) s-a dovedit a fi plauzibilă numai în primă aproximație.

[28] A. N. Frumkin, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 117 (1940).

Totuși, spre deosebire de teoria lui Debye-Hückel asupra electroliților cu care se aseamănă foarte mult, ea poate fi aplicată cu succes la calcularea stratului dublu difuz și pentru soluții suficient de concentrate.

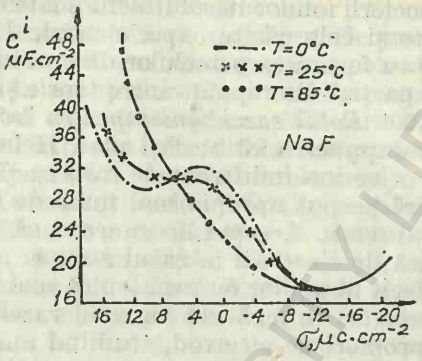


Fig. V.21. — Variația capacității diferențiale a stratului dublu compact C^i funcție de încărcarea electrodului de mercur în soluție de NaF la diferite temperaturi.

Slăbiciunile teoriei GCS stau, evident, în postulatele sale fundamentale care la rîndul lor rezultă din deficiența modelelor fizice simpliste care stau la baza sa. Cîteva din aceste deficiențe sînt expuse în cele ce urmează.

3.5.1. *Principiul distribuției de tip Boltzmann.* Acest principiu poate fi considerat ca fiind defectuos deoarece presupune pentru trecerea unui ion în stratul dublu, numai existența reacțiilor de tip electrostatic, între sarcina ionului și cîmpul electric. Această situație rezidă în faptul că teoria GCS consideră ionii ca sarcini punctiforme, cînd în realitate ionii au o mărime finită și deci sînt polarizabili, adică ei pot fi deformați de către cîmpul electric. Aceste efecte nu sînt incluse în teoriile clasice dar diferiți cercetători au făcut încercări pentru a le include în acestea [29-32].

3.5.2. *Saturația dielectrică.* Teoria Gouy se bazează pe faptul că permitivitatea dielectrică rămîne constantă pe toată grosimea stratului dublu difuz. S-a dovedit însă că valoarea cîmpului electric la PHE poate să atingă valori de milioane de volți/cm. Calculul efectuat de către Grahame [33] a arătat că permitivitatea poate să varieze sensibil la asemenea valori ale cîmpului electric, dar a tras concluzia că saturația dielectrică nu afectează serios calculele asupra stratului dublu electric [34]. Aceste concluzii au fost verificate pe baze cantitative mai ales de către Mac Donald și Barlow [35]. Hurwitz [36] a stabilit funcția de distribuție a particulelor încărcate în stratul difuz pornind de la o formulare termodinamică elaborată de către Prigogine, Mazur și Defay [37]. Această funcție comportă, în afara lucrului electrostatic clasic, termeni corespunzînd polarizării mediului prin ioni, electrostricției și volumului specific molar al particulelor saturației dielectrice în cîmpul de la interfață, influenței exercitate de atmosferele ionice ale particulelor adsorbite.

---

[29] T. Grimley, N. T. Mott, *Discussions Faraday Soc.*, 43, 3 (1947).
[30] V. Freise, *Z. Elektrochem.*, 56, 822 (1952).
[31] M. Eigen, E. Wicke, *ibid.*, 55, 354 (1951); 56, 836 (1952).
[32] N. Brodowsky, H. Strehlow, *Z. Elektrochem.*, 63, 262 (1959).
[33] D. C. Grahame, *J. Chem. Phys.*, 18, 903 (1950).
[34] D. C. Grahame, *ibid.*, 21, 1054 (1953).
[35] J. R. Mac Donald, C. A. Barlow, *J. Chem. Phys.*, 36, 3062 (1962).
[36] H. D. Hurwitz, A. Sanfeld, A. Steichen-Sanfeld, *Electrochim. Acta*, 9, 929 (1964).
[37] I. Prigogine, P. Mazur, R. Defay, *J. Chem. phys.*, 50, 146 (1953).

3.5.3. *Asocierea ionilor.* Rezultatele calculelor cu ajutorul teoriei clasice GCS pot fi modificate și de către apariția în soluție sau în stratul difuz a perechilor de ioni. Mai mulți cercetători s-au ocupat de efectul perechilor de ioni asupra stratului dublu electric [38,39] și au arătat că efectul aosocierii ionilor în soluție nu poate corecta discrepanța dintre valorile calculate și cele găsite experimental, dar o combinație a saturației dielectrice cu formarea perechilor de ioni în zona stratului dublu difuz poate explica parțial discrepanța între teorie și experiment.

3.5.4 *Rolul razei ionice pentru localizarea PHE.* În teoria GCS se face presupunerea că același plan Helmholtz extern (PHE) este valabil pentru orice ion indiferent de raza sa. Este însă evident că ionii cu rază mai mică se pot apropia mai mult de suprafața metalică decît ionii cu rază mai mare. Aceasta înseamnează că PHE va fi localizat la o distanță mai mică de electrozi în cazul ionilor adsorbiți nespecific cu rază ionică mică decît al ionilor cu rază ionică mai mare. Joshi și Parsons [39] au efectuat cercetări în legătură cu rolul razei ionice asupra stabilirii celei mai mari apropieri de electrod, studiind amestecuri de acid clorhidric și clorură de bariu. S-a ales acest sistem din cauza posibilității de a măsura precis activitățile speciilor. Ei au determinat excesul de suprafață al ionilor H^+ și Ba^{++} din curbe electrocapilare comparînd aceste valori cu datele din teoria lui Gouy-Chapman și au constatat că simpla luare în considerație a mărimii ionilor neadsorbiți specific poate îmbunătăți teoria stratului dublu difuz.

3.5.5. *Teorii statistice asupra stratului dublu difuz.* În afară de îmbunătățirile arătate mai sus care au fost aduse teoriei stratului dublu difuz, au fost încercate metode noi statistice pentru fundamentarea sa teoretică. În acest sens se remarcă lucrările lui Buff și Stillinger [40], Levici și Krîlov [41,42] care au aplicat metoda mecanicii statistice folosită în cazul electroliților de către Stillinger și Kirkwood [43]. Aceste teorii aplicabile pînă la o concentrație de 1 M sau chiar mai mare, arată că potențialul φ pentru $x > x_2$ este mai mic și scade mai repede decît prevede teoria GCS.

În sfîrșit, trebuie subliniat și faptul că stratul electric difuz prezintă fenomenul de relaxare asemănător cu relaxarea Falkenhagen a atmosferei ionice, așa cum a arătat pentru prima oară Ferry [44]. Încercările experimentale sînt deosebit de grele avînd în vedere că ele sînt complicate prin relaxarea în stratul compact.

Totuși, măsurătorile lui Melik-Gaikazian [45] asupra capacității diferențiale la o frecvență de pînă la 200 kH, nu au arătat nici o dependență a capacității de frecvență. S-a observat însă o dependență a capacității de frecvență la valori mai scăzute ale frecvenței (100Hz — 10kHz) la electrodul picător de mercur. Aceste variații ale capacității s-a arătat că depind de ecranarea electrodului de mercur de către capilară, iar dacă se folosesc capilare foarte subțiri se poate elimina această dependență pînă la o frecvență de 1 MHz.

---

38) P. Delahay, A. Aramata, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1194 (1962).
39) K. M. Joshi, R. Parsons, *Electrochim. Acta*, **4**, 129 (1961).
40) F. K. Buff. F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1911 (1963).
41) V. G. Levici, V. S. Krîlov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **141**, 1403 (1961).
42) V. S. Krîlov, V. G. Levici, *Zhur. Fiz. Khim.*, **37**, 106 (1963) **37**, 2273 (1963).
43) H. F. Stillinger, I. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1282 (1960).
44) J. D. Ferry, *J. Chem. Phys.*, **16**, 737 (1948).
45) V. I. Melik-Gaikazian, *Zhur. Fiz. Khim.*, **26**, 560 (1952).

Rezultatele experimentale obținute de Grahame privitor la capacitatea diferențială și exprimate în figura V.21, prezintă cîteva caracteristici specifice : 1) asimetrie față de maximul electrocapilar ; 2) creșterea capacității mai ales în domeniul anodic față de maximul electrocapilar ; 3) apariția maximelor sau a „cocoașei" curbei capacitate-potențial mai ales la temperaturi joase (0°C) și în apropierea maximului electrocapilar.

Aceste caracteristici ale curbei capacitate diferențială-sarcină pentru soluții de NaF se datoresc capacității stratului dublu compact (C_d), iar explicarea teoretică a acestei comportări a stratului dublu compact a fost elaborată mai ales de către Mac Donald și Barlow[46,47]. Concepțiile acestor autori se bazează pe analiza cantitativă a rolului apei în stratul dublu și pe caracterul discret al structurii stratului dublu. Ei arată că în stratul dublu intern există un singur strat de molecule de dipol (apă) a cărui constantă dielectrică au o valoare mult mai mică ($\varepsilon = 15$) decît cea a apei ($\varepsilon = 80$). Această valoare scăzută a lui ε se datorește lipsei legăturilor de hidrogen la moleculele de apă din strat. De asemenea ei descriu și efectul cîmpului electric asupra constantei dielectrice, sau ce se cunoaște sub denumirea de saturație dielectrică, folosind următoarea ecuație fenomenologică :

$$\varepsilon = 1 + \lambda^n(\varepsilon_\infty - 1) + \lambda^r(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)h\,\boldsymbol{E} \qquad \text{(V.4,1)}$$

n care $\lambda = d_0/d$, d este grosimea stratului dublu compact, iar d_0 este d la maximul electrocapilar ; ε_∞ este constanta dielectrică la frecvență mare, iar ε_0 este ε la maximul electrocapilar ; $n \simeq 1$ iar r este apropiat de zero ; $h(\boldsymbol{E})$ este funcție de saturație care prin definiția la intensitatea cîmpului $\boldsymbol{E} = 0$ are valoare 1, ea scăzînd deci la valori din ce în ce mai mici pe măsură ce intensitatea cîmpului electric crește.

Un alt factor luat în considerare de Mc Donald și Barlow este grosimea stratului dublu compact care poate varia la aplicarea unui cîmp electric. Originea acestui efect este presiunea produsă asupra stratului compact de către ionii din stratul difuz atrași de cîmp către electrod. Presiunea efectivă în acest caz poate fi dedusă cu ajutorul electrostaticii ca fiind egală cu :

$$p = \varepsilon E^2/8\pi \qquad \text{(V.4,2)}$$

iar compresiunea stratului de apă fiind dată de relația :

$$\lambda = 1 + \alpha p \qquad \text{(V.4,3)}$$

în care α este coeficientul de compresibilitate ($\sim 5 \cdot 10^{-11}$ cm^2/dynă).

Pe baza fenomenului de saturație dielectrică și a compresibilității apei în stratul dublu compact, Mc Donald și Barlow au explicat variația capacității stratului dublu intern C_1 în felul următor :

La maximul electrocapilar există dipoli de apă orientați în stratul dublu compact care fac posibilă existența în acest punct a unui cîmp foarte slab, astfel că maximul electrocapilar este asimetric față de axa C-sar-

[46] J. R. MacDonald, C. A. Barlow jr., Proc. First Australian conf. Electrochemistry, p. 119—247, Pergamon Press, Oxford (1965).

[47] C. A. Barlow Jr., J. R. MacDonald, „Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", vol. 6, Editor P. Delahay, Interscience, N. Y., 1967. p. 1—199,

cină (vezi figura V.22). De asemenea, în acest punct (în care intensitatea cîmpului este minimă) saturarea dielectrică este şi ea slabă, crescînd pe măsură ce creşte intensitatea cîmpului (îndepărtîndu-se spre valori pozi-

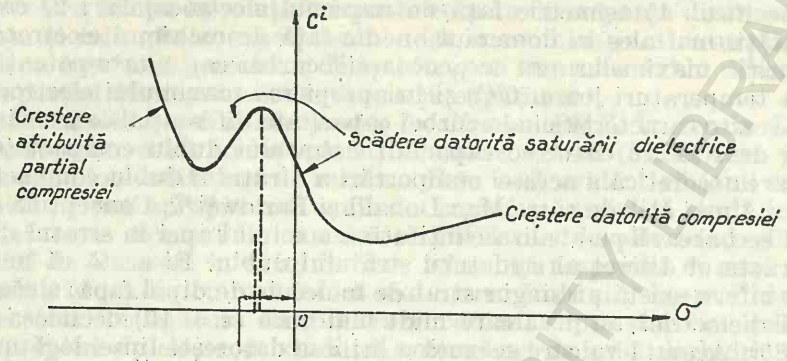


Fig. V.22. — Variaţia capacităţii C^i funcţie de sarcina aplicată electrodului de mercur.

tive sau negative ale sarcinii pornind de la maximul electrocapilar). În felul acesta, în acord cu ecuaţia (V.4,1) constanta dielectrică scade fie în direcţia potenţialelor negative, fie a celor pozitive, pornind de la maximul electrocapilar.

În figura V.22 se descrie foarte sugestiv variaţia capacităţii stratului dublu compact ca urmare a variaţiei constantei dielectrice ε datorită saturării dielectrice precum şi din cauza variaţiei compresiei stratului dublu compact, pornind de la presupunerea că $C_i = \varepsilon/4\pi d$, din care se observă că ε creşte odată cu scăderea saturării dielectrice, iar d scade odată cu creşterea compresiunii.

5. STRATUL DUBLU COMPACT ŞI ADSORBŢIA SPECIFICĂ

Adsorbţia specifică (sau supraechivalentă) la stratul dublu electric poate fi definită fie din punctul de vedere al modelului structural al stratului dublu, fie din punct de vedere fenomenologic. În acord cu prima posibilitate se apreciază că ionii sînt adsorbiţi specific cînd ei interacţionează cu metalul aşa de puternic încît îşi pierd total sau parţial învelişul de solvatare, pătrund în stratul dublu interior fixîndu-se de metal în aşa fel încît centrul lor electric trece prin planul Helmholtz intern (PHI) (vezi figurile V.1 şi V.2). Definiţia fenomenologică ţine seama de trei situaţii existente la stratul dublu electric şi anume : a) în cazul încărcării minime a stratului dublu (la potenţialul sarcinii nule) se spune că există adsorbţie specifică dacă excesul de suprafaţă, al oricărei specii ionice, este pozitiv ; b) la potenţiale mai pozitive decît potenţialul sarcinii nule se consideră că are loc adsorbţia specifică dacă excesul de suprafaţă a cationilor este pozitiv ; c) la potenţiale mai negative decît potenţialul sarcinii nule adsorbţia specifică are loc dacă excesul de suprafaţă al anionilor este pozitiv.

Deoarece la maximul electrocapilar $\sigma^s = -\sigma_M = 0$, excesul de suprafaţă relativ al ionilor (K^+, Cl^-), este egal şi pozitiv, iar sarea (KCl) se consideră a fi adsorbită specific. Se presupune totuşi că numai un singur tip

de ion (de obicei anionul) este adsorbit în stratul dublu interior, iar celălalt tip de ion este adsorbit nespecific în stratul dublu difuz pentru a asigura neutralitatea electrică la interfață.

În afară de aceasta mai există o definiție cvasifenomenologică [23] conform căreia se consideră că există adsorbția specifică la stratul dublu electric atunci cînd datele experimentale nu pot fi explicate prin teoria stratului dublu difuz.

5.1. *Criteriile de determinare a adsorbției specifice la electrodul ideal polarizabil.* Criteriile de determinare a adsorbției specifice se bazează pe date ce se pot obține fie din curbele electrocapilare fie din măsurătorile de capacitate diferențială.

5.1.1. *Criteriul bazat pe curba electrocapilară.* Are în vedere determinarea adsorbției specifice cu ajutorul coeficienților Esin-Markov.

5.1.1.1. *Determinarea excesului de suprafață.* Pentru un electrolit simplu se măsoară curba electrocapilară pentru o serie de soluții și apoi se trasează diagrama în acord cu ecuația cunoscută:

$$\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a}\right)_{T,p,\varphi} = -\Gamma_+$$

cu ajutorul căreia se determină excesul de suprafață relativ fie al anionilor, fie al cationilor, depinzînd de natura electrodului indicator folosit în experiență. Comparînd rezultatele obținute pentru KF, KCl, KBr, KI, s-a observat o creștere a adsorbției specifice de la F^- la I^-, ajungîndu-se astfel la concluzia că anionul este cauza principală a adsorbției specifice. Încercări făcute cu diferiți cationi din grupa metalelor alcaline au arătat că nu există o variație a excesului de suprafață odată cu schimbarea cationului, deci cationii, în general nu se adsorb specific. Frumkin [48] a arătat, pe baza curbelor electrocapilare, că există cationi ce pot fi adsorbiți specific. În afara Cs^+ acești ioni sînt Tl^+, Ca^{++}, Zn^{++}.

5.1.1.2. *Efectul Esin-Markov.* Una din dovezile cele mai vechi ale adsorbției specifice, o constituie așa-numitul efect Esin-Markov, fenomen ce constă în modificarea potențialului sarcinii nule (în raport cu un electrod de referință) odată cu variația concentrației electrolitului. Acest lucru a fost observat pentru prima oară de Esin și Markov [49]. Ei au constatat că potențialul sarcinii nule variază liniar cu logaritmul concentrației electrolitului. Această variație este valabilă la orice valoare constantă a lui σ, așa cum a arătat Parsons [50] și este prezentată în figura V.23. Panta curbelor din figură nu depinde de sarcină spre deosebire de cazul stratului dublu fără adsorbție specifică, cînd panta depinde de sarcină, lucru ce poate fi observat și în figura V.24.

Potențialul sarcinii nule variază spre valori negative în cazul adsorbției specifice a anionilor și spre valori pozitive în cazul adsorbției specifice a cationilor.

5.1.1.3. *Coeficienții Esin-Markov.* În legătură cu efectul Esin-Markov Mohilner[23] pornind de la ecuația electrocapilarității a definit așa-numiții coeficienți Esin-Markov care, pentru electroliți *z-z* valenți la *T*, *p* și

---

[48] A. N. Frumkin, „Trans. of Symp. on Electrode Processes", E. Yeager editor, N. Y., 1961.

[49] O. A. Esin, B. F. Markov, *Acta Physicochimica USSR*, 10, 353 (1939).

[50] R. Parsons, Proc. 2-nd Int. Congress Surface Activity, vol. 3, p. 38, London (1967).

σ_M constant, au forma simplă :

$$\left(\frac{\partial \varphi^{\pm}}{\partial \mu_{sare}}\right)_{T,p,\sigma_M} = -\left(\frac{\partial \Gamma_{\pm}}{\partial \sigma_M}\right)_{T,p,\mu_{sare}} \qquad (V.5,1)$$

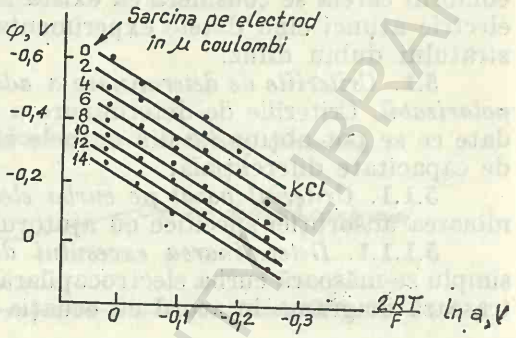


Fig. V.23. — Curbe Esin-Markov în soluții cu ioni ce prezintă adsorbție specifică.

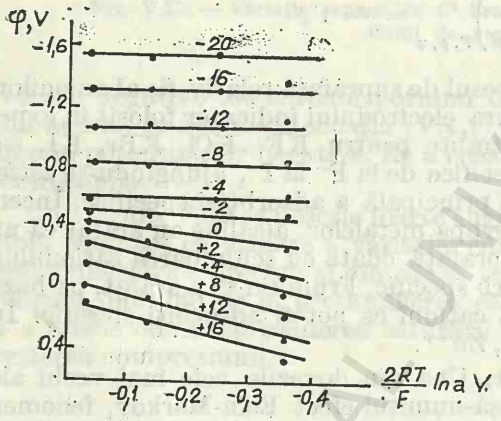


Fig. V.24. — Curbe Esin-Markov în soluție de NaF (fără adsorbție specifică). Pe fiecare curbă este indicată sarcina în microcoulombi/cm².

Coeficientul din partea dreaptă a ecuației (V.5,1) poate fi exprimat funcție de componenții echivalenți de sarcină în partea din soluție a stratului electric dublu, dacă se consideră că :

$$z = z_+ = |z_-|$$

unde z_+ și z_- sînt sarcinile cationului și anionului, acești componenți ai sarcinii în soluție sînt σ_+ și σ_-. Contribuția cationului σ_+ la sarcina totală a soluției σ^s este :

$$\sigma_+ = zF\Gamma_+ \qquad (V.5,2)$$

iar aceea a anionului :

$$\sigma_- = -zF\Gamma_- \qquad (V.5,3)$$

Avînd în vedere electroneutralitatea la interfață, vom avea :

$$\sigma_M = -(\sigma_+ + \sigma_-) = -\sigma^s$$

Se va folosi activitatea sării în soluție în locul potențialului chimic din ecuația (V.5,1):

$$\mu_{sare} = \mu^0_{sare} + RT \ln a_{sare} = \mu^0_{sare} + RT \ln a^2_{\pm} \qquad (V.5,4)$$

unde μ^0_{sare} este potențialul chimic standard, iar $a_\pm$ este activitatea medie ionică. Astfel se poate scrie :

$$\partial \mu_{sare} = RT\,\partial \ln a_{sare} = RT\,\partial \ln a_\pm^2 \qquad (V.5,5)$$

Combinînd ecuațiile (V.5,1), (V.5,2) și (V.5,5) la T și p constant, obținem :

$$\left(\frac{\partial \varphi^\pm}{\partial \mu_{sare}} = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \varphi^\pm}{\partial \ln a_{sare}}\right)_{\sigma_M} = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \varphi^\pm}{\partial \ln a_\pm^2}\right)_{\sigma_M} = \pm \frac{1}{zF}\left(\frac{\partial \sigma_\pm}{\partial \sigma_M}\right)_{a_\pm} \qquad (V.5,6)$$

Ecuația (V.5,6) derivă din ecuația electrocapilară și exprimă coeficientul Esin-Markov pentru sare. Pentru a folosi acest coeficient la verificarea modelelor stratului dublu-electric este necesar a înlocui excesul de suprafață relativ prin excesul de suprafață calculat la planul Helmholtz exterior. Acest lucru este exprimat de următoarele relații :

$$\sigma_+ \equiv zF\Gamma_+ \equiv zF\Gamma_+^{PHE} \equiv \sigma_+^{PHE} \equiv \sigma_+^d + \sigma_+^i \qquad (V.5,7)$$

$$\sigma_- \equiv -zF\Gamma_- \equiv -zF\Gamma_-^{PHE} \equiv \sigma_-^{PHE} \equiv \sigma_+^d + \sigma_-^i \qquad (V.5,8)$$

Din aceste relații reiese că :

$$\sigma_+^{PHE} + \sigma_-^{PHE} = \sigma_+ + \sigma_- = \sigma^s = -\sigma_M \qquad (V.5,9)$$

În ecuațiile (V.5,7) și (V.5,8) se folosește semnul identității deoarece mărimea sarcinii din partea din soluție a stratului dublu electric este alcătuită din două părți, și anume o parte cuprinsă în stratul compact σ^i și altă parte în stratul difuz σ^d.

Presupunînd că se adsorb specific numai anionii, coeficientul Esin-Markov se scrie :

$$\left(\frac{\partial \varphi^+}{\partial \ln a_\pm^2}\right)_{\sigma_M} = \frac{RT}{zF}\left(\frac{\partial \sigma_-^d}{\partial \sigma_M}\right)_{a_\pm} + \frac{RT}{zF}\left(\frac{\partial \sigma_-^i}{\partial \sigma_M}\right)_{a_\pm} \qquad (V.5,10)$$

Pentru a folosi acești coeficienți drept criteriu pentru detectarea adsorbției este necesar să obținem mai întîi forma pentru cazul cînd nu are loc adsorbția specifică, adică va trebui să presupunem că $\sigma^i = 0$.

În acord cu teoria Gouy se poate scrie :

$$\sigma_M = 2A\,\mathrm{sh}\left(\frac{zF\,\varphi_2}{2RT}\right) \qquad (V.5,11)$$

în care $A = \sqrt{2RT\varepsilon n^s}$.

Iar σ_-^d este exprimat de relația :

$$\sigma_-^d = -A\left(\exp\left[\frac{zF\,\varphi_2}{2RT}\right] - 1\right) \qquad (V.5,12)$$

Substituind pe φ_2 în ecuația (V.5,11) cu ajutorul ecuației (V.5,12) și diferențiind în raport cu σ_M vom obține relația :

$$\left(\frac{\partial \sigma_-^d}{\partial \sigma_M}\right)_{a_\pm} = -A\exp\left[\mathrm{sh}^{-1}\left(\frac{\sigma_M}{2A}\right)\right]\left(\frac{\partial\, \mathrm{sh}^{-1}\dfrac{\sigma_M}{2A}}{\partial \sigma_M}\right)_{a_\pm} \qquad (V.5,13)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ecuaţia (V.5,13) se transformă în continuare ţinînd seama că :

$$\frac{\partial \operatorname{sh}^{-1} u}{\partial x} = \frac{1}{(u^2+1)^{1/2}} \frac{\partial u}{\partial x}$$

cu ajutorul acestei expresii vom obţine pentru ecuatia (V.5,13) forma următoare :

$$\left(\frac{\partial \sigma_-^d}{\partial \sigma_M}\right)_{a_\pm} = -\frac{1}{2} \exp\left[\operatorname{sh}^{-1}\left(\frac{\sigma_M}{2A}\right)\right]\left[1+\left(\frac{\sigma_M}{2A}\right)^2\right]^{1/2} \qquad \text{(V.5,14)}$$

Deoarece $\operatorname{sh}^{-1} x = \ln [x + (x^2+1)^{1/2}]$;

ecuaţia (V.5,14) se poate scrie :

$$\left(\frac{\partial \sigma_-^d}{\partial \sigma_M}\right)_{a_\pm} = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\left\{\frac{\frac{\sigma_M}{2A}}{\left[1+\left(\frac{\sigma_M}{2A}\right)^2\right]^{1/2}}\right\} \qquad \text{(V.5,15)}$$

Substituind (V.5,15) în (V.5,10) vom obţine coeficientul Esin-Markov pentru cazul lipsei adsorbţiei specifice la stratul dublu :

$$\left(\frac{\partial \varphi^+}{\partial \ln a_\pm^2}\right)_{T,p,\sigma_M} = -\frac{RT}{2zF}\left\{1+\frac{\frac{\sigma_M}{2A}}{\left[1+\left(\frac{\sigma_M}{2A}\right)^2\right]^{1/2}}\right\} \qquad \text{(V.5,16)}$$

Parsons a verificat ecuaţia (V.5,16) folosind datele lui Grahame obţinute pentru NaF la electrodul ideal polarizabil, aşa cum am arătat mai înainte (vezi figura V.24). Din această figură se observă că panta curbei φ^+ funcţie de $\ln a_\pm$ este zero pentru valori negative şi se apropie de o valoare negativă constantă pentru sarcini pozitive.

Cînd $\sigma_M \gg 1$, ecuaţia (V.5,16) se reduce la forma :

$$\left(\frac{\partial \varphi^+}{\partial \ln a_\pm^2}\right)_{T,p,\sigma_M} = -\frac{RT}{zF} \qquad \text{(V.5,17)}$$

Pentru sarcini pozitive panta limită a coeficientului Esin-Markov în absenţa adsorbţiei specifice se apropie de valoarea $-RT/zF$. Pentru $\sigma_M = 0$ obţinem :

$$\left(\frac{\partial \varphi^+}{\partial \ln a_\pm^2}\right)_{\sigma_M=0} = -\frac{RT}{2zF} \qquad \text{(V.5,18)}$$

Parsons a arătat că panta pentru curba corespunzătoare $\sigma_M = 0$ este exact jumătate din panta sarcinii pozitive. Cînd $\sigma_M/2A \ll -1$, se obţine :

$$\left(\frac{\partial \varphi^+}{\partial \ln a_\pm^2}\right)_{\sigma_M} = 0 \qquad \text{(V.5,19)}$$

BCU "I. C. BRĂTIANU" UNIVERSITY LIBRARY

Presupunînd că ionii F^- nu sînt adsorbiţi specific la electrodul ideal polarizabil de mercur, se găseşte o concordanţă bună între teoria GCS şi curbele experimentale Esin-Markov. Aceasta este adevărat mai ales pentru valori ale potenţialului apropiat de potenţialul sarcinii nule.

Coeficientul Esin-Markov poate fi folosit ca un criteriu pentru adsorbţia specifică în modul următor. Dacă electrodul ideal polarizabil într-un electrolit z-z valent dă rezultate în acord cu figura V.24 sau cu ecuaţia (V.5,16) se presupune că nu există o adsorbţie specifică la electrod. Dacă nu există o concordanţă între datele experimentale şi figura V.24 sau cu ecuaţia (V.5,16) se presupune că există adsorbţia specifică la electrozi. Folosind ecuaţia (V.5,18) se poate explica criteriul vechi al adsorbţiei specifice, exprimat prin deplasarea potenţialului sarcinii zero cu concentraţia.

Aplicînd ecuaţia lui Nernst în cazul unei celule galvanice formată dintr-un electrod de lucru şi un electrod de referinţă se poate deduce următoarea relaţie :

$$\partial \varphi_{ref} = \partial \varphi^{\pm} + \frac{RT}{2zF} \partial \ln a_{\pm}^2 \qquad \text{(V.5,20)}$$

care se poate scrie şi astfel :

$$\left(\frac{\partial \varphi_{ref}}{\partial \ln a_{\pm}^2}\right)_{\sigma_M} = \left(\frac{\partial \varphi^{\pm}}{\partial \ln a_{\pm}^2}\right)_{\sigma_M} + \frac{RT}{2zF} \qquad \text{(V.5,21)}$$

Aplicînd ecuaţia (V.5,18) pentru potenţialul sarcinii nule, se deduce :

$$\left(\frac{\partial \varphi_{ref}}{\partial \ln a_{\pm}^2}\right)_{\sigma_M=0} = \frac{RT}{2zF} - \frac{RT}{2zF} = 0 \qquad \text{(V.5,22)}$$

Adică potenţialul sarcinii nule măsurat în raport cu un electrod de referinţă nu se modifică în lipsa adsorbţiei specifice. În cazul cînd există o puternică adsorbţie specifică, coeficientul Esin-Markov este independent de sarcină, fapt care face ca potenţialul sarcinii nule măsurat în raport cu un electrod de referinţă să varieze odată cu variaţia concentraţiei.

5.1.1.4. *Coeficientul Esin-Markov în prezenţa adsorbţiei specifice.* Pentru cazul general al adsorbţiei în stratul difuz şi al adsorbţiei specifice a anionilor în stratul compact, ecuaţia (V.5,10) poate fi dezvoltată în forma :

$$\left(\frac{\partial \varphi^{+}}{\partial \ln a_{\pm}^2}\right)_{\sigma_M} = \frac{RT}{zF} \left\{ \left(\frac{\partial \sigma_{-}^{i}}{\partial \sigma_M}\right)_{a_{\pm}} + \left(\frac{\partial \sigma_{-}^{d}}{\partial \sigma^d}\right)_{a_{\pm}} \left(\frac{\partial \sigma^d}{\partial \sigma_M}\right)_{a_{\pm}} \right\} \qquad \text{(V.5,23)}$$

în care σ_{-}^{i} este excesul de sarcină al ionilor adsorbiţi specific în stratul compact iar σ^d este excesul de sarcină totală în stratul difuz. Această ecuaţie este dificil de rezolvat dar Parsons[50] a demonstrat că în cazul unei adsorbţii specifice puternice, poate exista un larg domeniu al concentraţiei speciilor la interfaţă şi al sarcinii pentru care raportul $(\sigma_M + \sigma_{-}^{i})/2A$ este mare şi negativ şi în consecinţă raportul $\sigma^d/2A$ este mare şi pozitiv. În prezenţa adsorbţiei specifice ecuaţia (V.5,15) devine :

$$-\left(\frac{\partial \sigma_{-}^{d}}{\partial \sigma^d}\right)_{a_{\pm}} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left\{ \frac{\frac{\sigma^d}{2A}}{\left[1 + \left(\frac{\sigma^d}{2A}\right)^2\right]^{1/2}} \right\} \qquad \text{(V.5,24)}$$

În figura V.23 sînt prezentate rezultatele pentru soluțiile de KCl.

Se poate observa că pantele acestor curbe sînt independente de sarcină, că sînt adsorbiți specific numai anionii și că potențialul sarcinii nule se deplasează spre valori negative odată cu creșterea concentrației soluției. Astfel, dacă aplicăm criteriul pentru adsorbția specifică bazat pe deplasarea potențialului sarcinii nule cu concentrația electrolitului, se poate deduce că dacă această deplasare are loc spre valori mai negative ale potențialului se adsorb anionii, iar dacă deplasarea are loc spre valori mai pozitive ale potențialului se adsorb cationii.

5.1.2. *Criteriul bazat pe curbele capacității diferențiale.* Grahame și Soderberg [21] au elaborat un criteriu pentru determinarea adsorbției specifice pornind de la conceptul componenților C_+ și C_- a capacității diferențiale a cationilor și anionilor în soluție. Componenții sarcinilor în soluție σ_+ și σ_- sînt echivalenți cu sarcina metalică, respectîndu-se principiul electroneutralității, conform relației cunoscute:

$$\sigma_M = -\sigma_+ - \sigma_-$$

Diferențiind această ecuație în raport cu φ^- la μ constant se obține:

$$\left(\frac{\partial \sigma_M}{\partial \varphi^-}\right)_\mu = -\left(\frac{\partial \sigma_+}{\partial \varphi^-}\right)_\mu - \left(\frac{\partial \sigma_-}{\partial \varphi^-}\right)_\mu \qquad (V.5,25)$$

Expresia din partea stîngă a ecuației reprezintă capacitatea diferențială măsurabilă la electrod, iar cei doi termeni din partea dreaptă reprezintă capacitatea diferențială corespunzătoare speciilor ionice (anioni și cationi). Aceste mărimi se pot defini prin ecuațiile:

$$C_+ = -\left(\frac{\partial \sigma_+}{\partial \varphi^-}\right)_\mu = -zF\left(\frac{\partial \Gamma_+}{\partial \varphi^-}\right)_\mu \qquad (V.5,26)$$

$$C_- = -\left(\frac{\partial \sigma_-}{\partial \varphi^-}\right)_\mu = -zF\left(\frac{\partial \Gamma_-}{\partial \varphi^-}\right)_\mu \qquad (V.5,27)$$

C_+ și C_- sînt întotdeauna pozitive și au același semn cu C.
Astfel se poate scrie:

$$C = C_+ + C_- \qquad (V.5,28)$$

Demonstrația matematică a criteriului pornește de la faptul că ecuația curbei electrocapilare fiind o diferențială exactă, ea poate conduce prin dublă diferențiere la o ecuație de forma:

$$\left(\frac{\partial \sigma_M}{\partial \mu}\right)_{\varphi^-} = \left(\frac{\partial \Gamma_+}{\partial \varphi^-}\right)_\mu \qquad (V.5,29)$$

Diferențiind din nou în raport cu φ^- și ținînd seama de expresia pentru C și C_+, obținem relația:

$$zF\left(\frac{\partial C}{\partial \mu}\right)_{\varphi^-} = -\left(\frac{\partial C_+}{\partial \varphi^-}\right)_\mu \qquad (V.5,30)$$

Dacă se presupune că teoria GCS este valabilă și nu are loc adsorbția specifică, se poate scrie relația:

$$\sigma_+ = \sigma_+^d = A\left[\exp\left(-\frac{zF\varphi_2}{2RT}\right) - 1\right] \qquad \text{(V.5,31)}$$

și relația:

$$\sigma_M = 2A\,\mathrm{sh}\left(\frac{zF\varphi_2}{2RT}\right) \qquad \text{(V.5,32)}$$

Rezolvînd în raport cu σ_M se obține o nouă relație:

$$\sigma_+^d = A\left\{\exp\left[-\mathrm{sh}^{-1}\left(\frac{\sigma_M}{2A}\right)\right] - 1\right\} \qquad \text{(V.5,33)}$$

Se poate obține, în continuare, o ecuație pentru $(\partial C_+^d/\partial\varphi^-)_\mu$ diferențiind de două ori ecuația (V.5,33) în raport cu φ^-. După o serie de rearanjamente algebrice se obține ecuația lui Grahame:

$$\left(\frac{\partial C_+^d}{\partial\varphi^-}\right)_\mu = \frac{C}{2\left[\frac{\sigma_M}{2A}+1\right]^{1/2}}\left(\left\{\left[\left(\frac{\sigma_M}{2A}\right)^2+1\right]^{1/2} - \left(\frac{\sigma_M}{2A}\right)\right\}\left(\frac{1}{C}\right)\left(\frac{\partial C}{\partial\varphi^-}\right)_\mu - \frac{C}{2A\left[\left(\frac{\sigma_M}{2A}\right)^2+1\right]}\right) \qquad \text{(V.5,34)}$$

În ecuația (V.5,34), C este capacitatea diferențială măsurată în lipsa adsorbției specifice. Cu ajutorul ecuației (V.5,30) se poate determina mărimea coeficientului $\left(\frac{\partial C_+}{\partial\varphi^-}\right)_\mu$ în lipsa adsorbției specifice, din valori ale capacității diferențiale măsurate experimental. Criteriul pentru determinarea adsorbției specifice este acela de a compara curba teoretică a ecuației(V.5,34) cu aceea obținută prin măsurători experimentale ale capacității diferențiale. Dacă cele două coincid înseamnă că nu există adsorbție specifică, iar dacă ele nu coincid înseamnă că există adsorbție specifică.

În figura V.25 sînt date curbele obținute de Grahame și Soderberg, care ilustrează criteriul amintit mai sus. Astfel curba de jos reprezintă rezultatele obținute pentru KF atît prin calcul teoretic cît și experimental. Se observă coincidența pentru toate valorile potențialului curbei calculate cît și al curbei obținute experimental, exprimată de suprapunerea perfectă a lor. Astfel este pus în evidență criteriul că nu are loc adsorbție specifică la electrozi. Celelalte curbe nu se suprapun perfect arătînd prin aceasta că în soluțiile de KCl și acetat de potasiu are loc adsorbția specifică a ionilor.

5.2. *Determinarea cantității de ioni adsorbiți specific.* Cantitatea de ioni adsorbiți specific poate fi calculată din valorile excesului de suprafață determinate experimental și din teoria Gouy-Chapman cu condiția să se considere că ionii de semn opus nu sînt adsorbiți specific. Grahame și Soderberg [31] au luat în considerare un electrolit z-z valent și anionii care se adsorb specific, calculul folosind fie datele experimentale ale curbei electrocapilare, fie cele ale capacității diferențiale.

5.2.1. *Determinarea din date ale curbei electrocapilare.* Dacă se consideră că numai anionii sînt adsorbiți specific înseamnă că întregul exces de suprafață al cationilor se găsește în stratul difuz. Aceasta permite să se considere că întreg excesul de suprafață relativ poate fi confundat cu cel calculat la planul Helmholtz exterior :

$$\Gamma_+ = {}^d\Gamma_+^{\mathrm{PHE}} \qquad \text{(V.5,35)}$$

Cantitatea din partea stîngă a ecuației poate fi determinată din curba electrocapilară, iar cea din dreapta, calculată din teoria GCS. Astfel :

$$zF\Gamma_+ = \sigma_+^d = A\left[\exp\left(-\frac{zF\varphi_2}{2RT}\right) - 1\right] \qquad \text{(V.5,36)}$$

Pentru σ_-^d se poate scrie o relație similară :

$$\sigma_-^d = -A\left[\exp\left(\frac{zF\varphi_2}{2RT}\right) - 1\right] \qquad \text{(V.5,37)}$$

Pentru menținerea electroneutralității interfeței va trebui să se considere :

$$\sigma_{\mathrm{M}} = -\sigma_s = -\sigma_+^d - \sigma_-^d - \sigma_-^i \qquad \text{(V.5,38)}$$

O soluție a ecuației (V.5,38) pentru σ_-^i se pot obține din datele măsurabile Γ_+ și σ_{M}. Astfel :

$$\sigma_-^i = -\sigma_{\mathrm{M}} - \sigma_+^d - \sigma_-^d \qquad \text{(V.5,39)}$$

Pentru σ_+^d se substituie valoarea sa din ecuația (V.5,36) :

$$\sigma_-^i = -\sigma_{\mathrm{M}} - zF\Gamma_+ - \sigma_-^d \qquad \text{(V.5,40)}$$

Tot din ecuația (V.5,36) rezultă că :

$$\frac{zF\varphi_2}{2RT} = -\ln\left(\frac{zF\Gamma_+}{A} + 1\right) \qquad \text{(V.5,41)}$$

Substituind (V.5,41) în (V.5,37) și apoi rearanjînd și susbstituind din nou rezultatul pentru relația (V.5,40), se obține :

$$\sigma_-^i = -\sigma_{\mathrm{M}} - zF\Gamma_+ - A\left(\frac{zF\Gamma_+}{zF\Gamma_+ + A}\right) \qquad \text{(V.5,40')}$$

Grahame și Soderberg au trasat diagrama σ_-^i funcție de potențial pentru diferiți electroliți. Mott și Watts-Tobin[51] au prezentat mai recent o diagramă calculată de Parsons din diferite date ale lui Grahame, diagramă reprodusă în figura V.26.

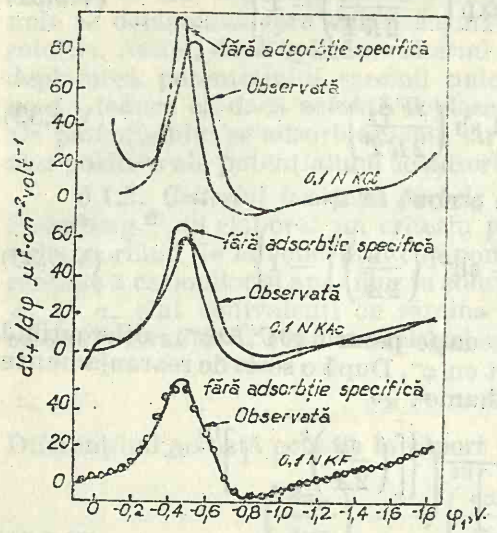


Fig. V.25. — Valorile calculate și observate pentru raportul $dC_+/d\varphi$ care ilustrează criteriul Grahame-Soderberg pentru adsorbția specifică.

[51] N. F. Mott, R. I. Watts-Tobin, *Electrochim. Acta*, **4**, 79 (1961).

5.2.2. *Determinarea din curbele capacității diferențiale.* Dacă se consideră că numai anionii se adsorb specific, pe baza ecuației (V.5,30) se poate scrie relația :

$$C_+ = -zF\int\left(\frac{\partial C}{\partial \mu}\right)_{\varphi^-} \mathrm{d}\varphi + K \qquad \text{(V.5,42)}$$

în care K este o constantă de integrare. Dacă se integrează încă odată și se ia valoarea lui C_+ din ecuația (V.5,26), obținem :

$$\sigma_+ = -\int C_+ \,\mathrm{d}\varphi + K' \qquad \text{(V.5,43)}$$

în care K' este o constantă pentru integrarea a doua. Dacă se substituie (V.5,42) în (V.5,43), se obține :

$$\sigma_+ = zF\iint\left(\frac{\partial C}{\partial \mu}\right)_{\varphi^-} \mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}\varphi - K\varphi + K' \qquad \text{(V.5,44)}$$

Astfel procedura constă în a integra curbele măsurate pentru a obține cantitatea de cationi în stratul difuz. Fiind cunoscut excesul de sarcină σ_+ pentru o anumită valoare a lui φ se poate determina valoarea lui σ_-^i prin metoda arătată în paragraful precedent.

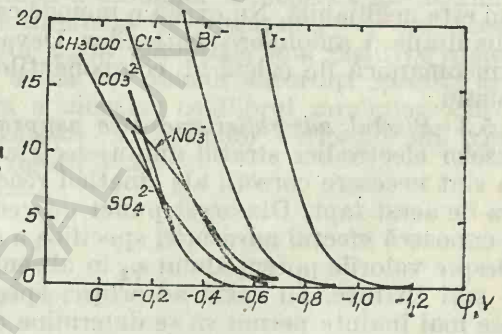


Fig. V.26. — Cantitatea de anioni adsorbiți specific în diferiți electroliți de concentrație 0,1 N, în contact cu mercurul.

Metoda lui Grahame-Soderberg cere cunoașterea constantelor de integrare K și K' care depinde de modul cum și unde începe integrarea grafică. Principiul constă în a începe integrarea curbelor capacității diferențiale la valori suficient de negative ale potențialului, ceea ce permite excluderea adsorbției specifice a anionilor, astfel că stratul dublu electric se supune teoriei Gouy, iar C, K și K' pot fi calculate cu ajutorul ei. Astfel dacă ecuației :

$$C_+ = -\left(\frac{\partial \sigma_+}{\partial \sigma_M}\right)_\mu \left(\frac{\partial \sigma_M}{\partial \varphi^-}\right)_\mu \qquad \text{(V.5,45)}$$

i se aplică teoria Gouy, se obține :

$$\left(\frac{\partial \sigma_+}{\partial \sigma_M}\right)_\mu = -\frac{1}{2}\left\{1 - \frac{\sigma_M/2A}{\left[\left(\frac{\sigma_M}{2A}\right)^2 + 1\right]^{1/2}}\right\} \qquad \text{(V.5,46)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

iar C_+ este dat de relaţia :

$$C_+ = \frac{C}{2}\left\{1 - \frac{\sigma_M/2A}{\left[\left(\frac{\sigma_M}{2A}\right)^2 + 1\right]^{1/2}}\right\} \qquad \text{(V.5,47)}$$

unde C este capacitatea diferenţială măsurată la limita negativă a integralei. Astfel poate fi determinată constanta K din ecuaţia (V.5,42) iar constanta K' din (V.5,43) şi (V.5,44) este pur şi simplu σ_+ la cea mai joasă limită a integrării şi care este exprimată de relaţia :

$$\sigma_+ = A\left[\exp\left(-\operatorname{sh}^{-1}\frac{\sigma_M}{2A}\right) - 1\right] = \qquad \text{(V.5,48)}$$

$$= A\left\{\frac{1}{(\sigma_M/2A) + [(\sigma_M/2A)^2 + 1]^{1/2}} - 1\right\}$$

Valoarea lui σ_M se determină prin integrarea capacităţii diferenţiale de la punctul sarcinii nule pînă la potenţialul ales.

Metodele descrise mai sus nu pot fi luate în considerare pentru determinarea adsorbţiei specifice atunci cînd se adsorb specific şi cationii. De aceea Devanathan şi Canagaratna[52] au pus la îndoială valabilitatea calculului lui σ_-^i făcut de Grahame şi Soderberg. Eroarea cauzată în acest calcul este însă probabil mai mică deoarece adsorbţia specifică a multor cationi este neglijabilă. Nu există o metodă care să permită calculul adsorbţiei simultane a anionilor şi cationilor. Devanathan [53] a propus o metodă netermodinamică de calcul al componenţilor ionici pentru halogenurile de potasiu.

5.3. *Efectul adsorbţiei specifice asupra potenţialului* φ_2. În studiul proceselor electrodice stratul dublu electric joacă un rol important şi de aceea sînt necesare corecţii ale cineticii reacţiilor electrodice care să ţină seama de acest fapt. Din acest punct de vedere este de mare importanţă să se cunoască efectul adsorbţiei specifice a anionilor asupra potenţialului φ_2. Despre valorile potenţialului φ_2 în absenţa adsorbţiei specifice s-a discutat mai înainte. În cazul adsorbţiei specifice a unui anion, metodele expuse mai înainte permit să se determine cantitatea de ioni adsorbiţi la orice valoare a potenţialului. În felul acesta este posibil să se calculeze sarcina totală în stratul difuz (σ^d) :

$$-\sigma^d = \sigma_M + \sigma^i \qquad \text{(V.5,49)}$$

Pentru un electrolit z-z valent, dacă se utilizează teoria lui Gouy, se obţine următoarea ecuaţie pentru φ_2 în cazul adsorbţiei specifice :

$$\varphi_2 = \frac{2RT}{zF}\operatorname{sh}^{-1}\left(\frac{\sigma_M + \sigma^i}{2A}\right) = \frac{2RT}{zF}\ln\left\{\left(\frac{\sigma_M + \sigma^i}{2A}\right) + \left[\left(\frac{\sigma_M + \sigma^i}{2A}\right)^2 + 1\right]^{1/2}\right\} \qquad \text{(V.5,50)}$$

Grahame şi Soderberg, în lucrarea citată anterior, au determinat valorile pentru φ_2 în prezenţa adsorbţiei specifice ale mai multor anioni. Rezultatele obţinute sînt prezentate în figura V.27. În această figură,

[52] M. A. V. Devanathan, S. G. Canagaratna, *Electrochim. Acta.*, 8, 77 (1963).
[53] M. A. V. Devanathan, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 373 (1954).

fiecare curbă exprimă dependența lui φ_2 de potențialul aplicat electrodului ideal polarizabil în raport cu electrodul normal de calomel. Pentru soluția de KF în cazul căreia nu are loc adsorbția specifică a anionului, se observă dependența continuu crescătoare a potențialului φ_2 față de diferența de

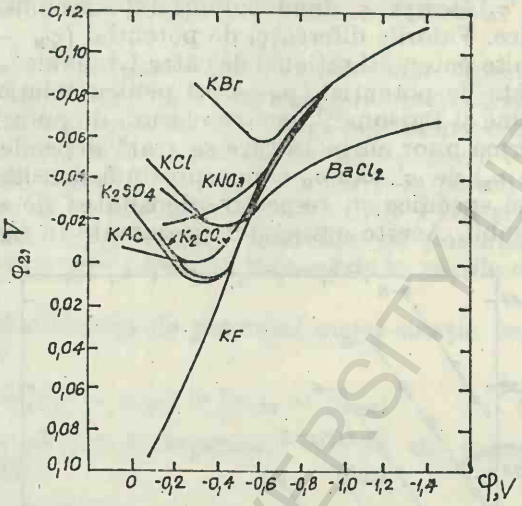


Fig. V.27. — Variația potențialului φ_2 funcție de potențialul aplicat electrodului de mercur în soluții 0,1 N ale unor electroliți.

potențial ($\varphi - \varphi_z$), φ_z fiind potențialul sarcinii nule. Pentru celelalte soluții la care are loc adsorbția specifică a anionilor se observă un maxim în dependența potențialului φ_2 de diferența de potențial ($\varphi - \varphi_z$). Această întoarcere înapoi a potențialului φ_2 la potențiale mai pozitive aplicate electrodului ideal polarizabil, arată că anionii adsorbiți specific atrag cationii în stratul difuz pentru a menține echilibrul sarcinilor. Curbele care arată valoarea corespunzătoare a sarcinilor cationilor în stratul dublu electric sînt ilustrate de figura V.28.

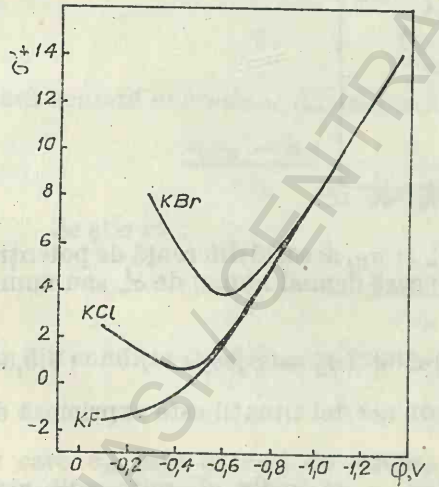


Fig. V.28. — Variația sarcinii cationilor în stratul difuz funcție de potențial, în soluții de electrolit 0,1 N, pe mercur, la 25°C.

Au fost întîlnite cazuri cînd φ_2 prezintă un minim în prezența adsorbției specifice. Astfel Parry și Parsons[54] au observat un asemenea minim în cazul adsorbției specifice a ionilor aromatici, explicînd că acest fenomen

[54] I. M. Parry, R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 241 (1963).

are loc datorită faptului că se atinge o valoare de saturare a cantității de ion adsorbit specific.

Dacă se cunoaște potențialul φ_2 atunci este posibil a se calcula cu ușurință și diferența de potențial $(\varphi_M - \varphi_2)$, ținînd seama de relația $[(\varphi - \varphi_z) - \varphi_2]$, φ_z fiind potențialul sarcinii nule în absența adsorbției specifice. Valorile diferenței de potențial $(\varphi_M - \varphi_2)$ astfel calculate au fost denumite potențial rațional de către Grahame [7]. Tot Grahame [55] a calculat diferența de potențial $(\varphi_M - \varphi_2)$ pentru soluția de iodură de potasiu, iar Grahame și Parsons [56], pentru clorura de potasiu. Rezultatele sînt trasate sub forma unor curbe în care se arată dependența diferenței de potențial $(\varphi_M - \varphi_2)$ de σ_-^i sau σ_M care reprezintă densitatea de sarcină datorită adsorbției specifice și, respectiv, densitatea de sarcină pe electrodul ideal polarizabil. Aceste curbe sînt prezentate în figura V.29.

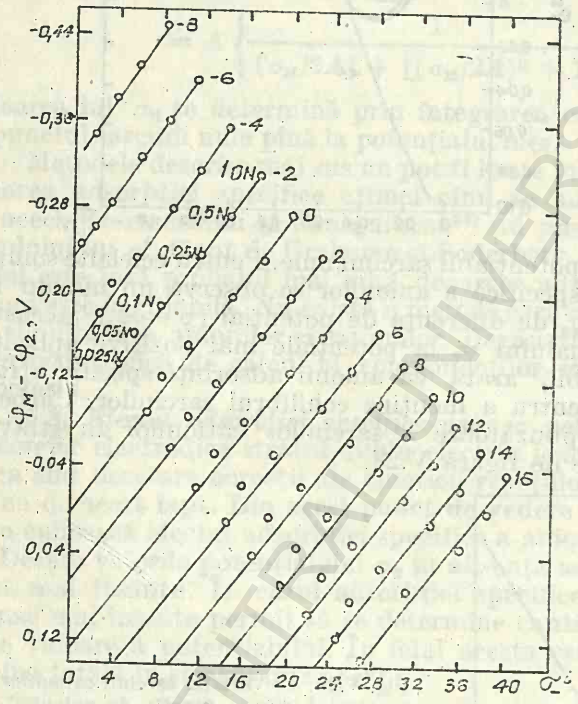


Fig. V.29. — Variația diferenței de potențial $(\varphi_M - \varphi_2)$ funcție de cantitatea de ioni de iod adsorbiți specific pe mercur în soluție de iodură de potasiu la 25°C. Sarcina pe electrod este exprimată în microcoulombi/cm².

Deoarece $(\varphi_M - \varphi_2)$ depinde de σ_-^i și σ_M, această diferență de potențial poate fi împărțită în două componente care depind numai de σ_-^i sau numai de σ_M. Se poate scrie că :

$$\varphi_M - \varphi_2 = (\varphi_M - \varphi_2)\sigma_-^i + (\varphi_M - \varphi_2)\sigma_M \qquad (V.5,51)$$

Capacitatea integrală K corespunzătoare acestei situații este exprimată de ecuațiile :

$$K_{\sigma_-^i} = \frac{\sigma_-^i}{(\varphi_M - \varphi_2)_{\sigma_-^i}} \; ; \; K_{\sigma_M} = \frac{\sigma_M}{(\varphi_M - \varphi_2)_{\sigma_M}} \qquad (V.5,52)$$

[55] D. C. Grahame, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4201 (1958).
[56] D. C. Grahame, R. Parsons, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1291 (1961).

Valoarea capacității diferențiale este exprimată de panta curbei din figura V.29.

6. MODELUL STRUCTURAL BOCKRIS, DEVANATHAN, MÜLLER (BDM) AL STRATULUI DUBLU COMPACT CU ADSORBȚIE SPECIFICĂ

Prima încercare de a trata cazul general al adsorbției specifice în legătură cu influența sa asupra capacității diferențiale a stratului dublu a făcut-o Devanathan [53]. Tratarea sa se bazează pe o reprezentare electrostatică simplă a modelului Stern al stratului dublu. El consideră o distribuție continuă a sarcinilor în planul Helmholtz intern și în planul Helmholtz extern și de asemenea că mediul este continuu între PHE și metal. Pe baza acestor considerente se calculează diferența de potențial prin interfața care conține și ioni adsorbiți specific pornind de la părțile componente ale stratului dublu.

Astfel se consideră că diferența de potențial metal-soluție cuprinde contribuțiile PHI și PHE :

$$\varphi_M - \varphi_s = (\varphi_M - \varphi_{PHI}) + (\varphi_{PHI} - \varphi_{PHE}) \qquad (V.6,1)$$

Aceste diferențe de potențial pot fi exprimate funcție de capacitatea integrală (K) a PHI și PHE :

$$\varphi_M - \varphi_{PHI} = \frac{\sigma_M}{K_{M \to PHI}} \qquad (V.6,2)$$

$$\varphi_{PHI} - \varphi_{PHE} = \frac{\sigma_d}{K_{PHI \to PHE}} \qquad (V.6,3)$$

unde σ_M este excesul de sarcină pe metal, iar σ_d excesul de sarcină în soluție.

Diferența de potențial totală va fi exprimată de relația :

$$\varphi_M - \varphi_s = \frac{\sigma_M}{K_{M \to PHI}} + \frac{\sigma_d}{K_{PHI \to PHE}} \qquad (V.6,4)$$

Dacă această expresie se diferențiază în raport cu σ_M, se va obține :

$$\frac{\partial(\varphi_M - \varphi_s)}{\partial \sigma_M} = \frac{1}{K_{M \to PHI}} + \frac{1}{K_{PHI \to PHE}} \frac{\partial \sigma_d}{\partial \sigma_M} \qquad (V.6,5)$$

Se știe că :

$$\frac{\partial(\varphi_M - \varphi_s)}{\partial \sigma_M} = \frac{1}{C} \qquad (V.6,6)$$

iar din condiția de electroneutralitate la interfață :

$$\sigma_M = \sigma_{AS} + \sigma_d \qquad (V.6,7)$$

în care σ_{AS} este excesul de sarcină adsorbită specific în stratul intern. Prin diferențiere în raport cu σ_M ecuația (V.6,7) devine :

$$\frac{\partial \sigma_d}{\partial \sigma_M} = 1 - \frac{\partial \sigma_{AS}}{\partial \sigma_M} \qquad (V.6,8)$$

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITARY

Substituind (V.6,6) și (V.6,8) în (V.6,5), rezultă :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{K_{M\to PHI}} + \frac{1}{K_{PHI\to PHE}}\left(1 - \frac{\partial \sigma_{AS}}{\partial \sigma_M}\right) = \tag{V.6,9}$$

$$= \left(\frac{1}{K_{M\to PHI}} + \frac{1}{K_{PHI\to PHE}}\right) - \frac{1}{K_{PHI\to PHE}}\left(\frac{\partial \sigma_{AS}}{\partial \sigma_M}\right)$$

Capacitatea integrală a zonei cuprinse între metal și PHE poate fi asimilată cu doi condensatori montați în serie :

$$\frac{1}{K_{M\to PHE}} = \frac{1}{K_{M\to PHI}} + \frac{1}{K_{PHI\to PHE}} \tag{V.6,10}$$

Introducînd (V.6,10) în (V.6,9), se obține :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{K_{M\to PHE}} - \left(\frac{1}{K_{M\to PHE}} - \frac{1}{K_{M\to PHI}}\right)\frac{\partial \sigma_{AS}}{\partial \sigma_M} \tag{V.6,11}$$

Această ecuație exprimă capacitatea diferențială la stratul dublu intern în prezența ionilor adsorbiți specific. Ea arată că valoarea capacității diferențiale este afectată de prezența ionilor adsorbiți specific în stratul dublu compact.

Deoarece Devanathan nu a folosit criteriul stratului dublu difuz pentru adsorbția specifică, datele interpretate în acest model sînt în dezacord cu datele altor cercetători, fapt pentru care modelul a fost criticat mai ales de Payne[57], Mac Donald și Barlow[46], Frumkin și alții[58]. Principalele obiecții aduse sînt următoarele : a) constanta dielectrică a zonei este $\varepsilon = 7{,}2$; b) zona este omogenă ; c) nu a luat în considerare consecințele acțiunii cîmpului din stratul intern asupra dipolilor de solvent. În ciuda acestor critici, modelul este larg răspîndit în rîndul electrochimiștilor.

Unul din modelele stratului dublu compact cu adsorbție specifică a fost sugerat de Bockris, Devanathan și Müller [8, 59, 60] denumit modelul BDM. Acest model derivă din teoria lui Devanathan pentru stratul dublu, prezentată mai sus. Principalul element al modelului BDM este introducerea, într-o formulare teoretică, sugestiei mai vechi a lui Parsons[61] că maximul curbei capacitate diferențială — potențial derivă din maximul raportului $\partial \sigma_{AS}/\partial \sigma_M$. Un asemenea rezultat a fost observat experimental pentru prima oară la adsorbția ionilor de sulfonat pe electrozi de mercur.

Teoria descrie specific următoarele aspecte legate de dependența capacității diferențiale funcție de potențial (vezi și figura V.30) : a) minimul catodic în curba capacitate-potențial ; b) adsorbția specifică a ionilor și variația capacității ; c) inflexiunea în curba capacitate-potențial funcție de ionii adsorbiți ; d) maximul curbei capacitate-potențial ; e) maximul ce apare la adsorbția moleculelor organice neutre ; f) contribuția dipolilor de apă la capacitatea stratului compact. Din figura V.30 se observă că la valori ale potențialului mult mai electronegative decît φ_z există un domeniu

---

[57] R. Payne, *J. Chem. Phys.*, **70**, 204 (1966).
[58] A. N. Frumkin, B. B. Damaskin, A. Chizmadzev, *Elektrochimia*, **2**, 875 (1966).
[59] J. O'M. Bockris, „Reddy Modern Electrochemistry", Plenum Press, N. Y., (1970).
[60] R. M. Reeves, „Modern Aspects of Electrochemistry", vol. 9, Plenum Press, N. Y., 1975, p. 239.
[61] R. Parsons, *Bull. Nat. Inst. Sci. India*, **29**, 53 (1961).

BCU IAȘI LIBRARY

de potențial în care capacitatea este constantă și are valoarea de 16—17 $\mu F.cm^{-2}$. S-a constatat că această valoare constantă a capacității la valori negative ale potențialului este independentă de natura ionului adsorbit specific. La valori pozitive ale potențialului se observă atît o creștere a capacității diferențiale odată cu creșterea potențialului, cît și apariția unui maxim (sau a „cocoașei"), în curba capacitate diferențială-potențial. Curba capacitate-potențial în prezența adsorbției specifice pune două probleme spre clarificare: 1) constanța capacității în domeniul potențialelor negative; 2) maximul de capacitate în domeniul potențialelor pozitive.

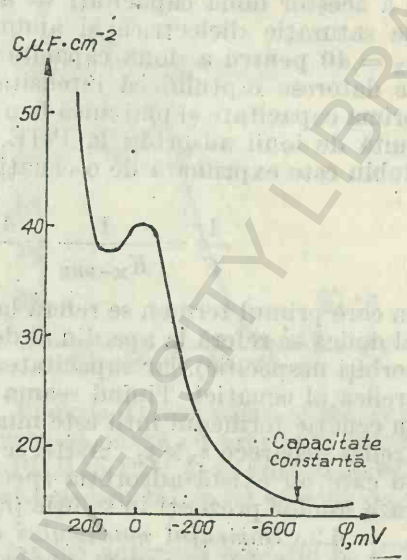


Fig. V.30. — Variația capacității diferențiale funcție de potențial pe mercur, în condițiile adsorbției specifice.

6.1. *Regiunea capacității constante.* Faptul că în domenii ale potențialului mai negative decît —0,6 V în raport cu electrodul de hidrogen, capacitatea diferențială păstrează o valoare constantă, indiferent de natura ionului adsorbit, însemnează că în această regiune a potențialului nu există ioni adsorbiți. Această concluzie este trasă pe baza raționamentului următor. Stratul dublu se comportă ca un condensator plan a cărui capacitate este dată de relația cunoscută:

$$C = \sigma/\varphi = \varepsilon/4\pi d$$

în care d este distanța dintre plăcile condensatorului, iar ε este permitivitatea. Dacă se imaginează că acest condensator este constituit din suprafața metalului și PHI, atunci d reprezintă raza ionului adsorbit specific la PHI. Întrucît capacitatea este foarte sensibilă la variația lui d, însemnează că atunci cînd există ioni adsorbiți specific raza ionului (r_i) va avea o influență apreciabilă asupra valorii capacității stratului dublu-electric. Dar, așa cum s-a arătat mai sus, deoarece valoarea capacității nu se modifică cu natura ionului, însemnează că în această zonă nu există ioni adsorbiți, iar capacitatea măsurată corespunde pentru stratul dublu fără adsorbție specifică.

Deoarece în domeniul potențialelor negative nu există ioni adsorbiți specific în stratul compact și ținînd seama că în zonă trebuie să existe sarcini ionice, acestea trebuie să fie localizate la PHE (mai ales dacă soluția de electrolit este suficient de concentrată).

Capacitatea stratului dublu electric pentru acest caz este exprimată de relația cunoscută:

$$C = K_{M \to PHE} = \varepsilon/4\pi d$$

Pentru a o calcula efectiv, va trebui să cunoaștem exact valorile lui ε și d. Întrucît în stratul dublu compact se găsesc numai dipoli de apă, atît ε cît și d depind de acest mediu ce umple această regiune a stratului dublu.

Ținînd seama de structura stratului dublu în regiunea cuprinsă de la suprafața metalică și PHE, precum și de saturația dielectrică existentă

în stratul dublu se poate aprecia că: a) în această zonă stratul dublu electric poate fi asimilat unei serii de două capacităţi plan paralele, prima cuprinzînd dipolii de apă adiacenţi suprafeţei metalului şi strîns legaţi de metal, iar a doua, apa de solvatare a ionilor din PHE; b) permitivitatea ε a acestor două capacităţi va avea valori diferite datorită fenomenului de saturaţie dielectrică şi anume: $\varepsilon_L = 7$ pentru prima capacitate şi $\varepsilon_X = 40$ pentru a doua capacitate. Aceste două valori ale permitivităţii se datoresc faptului că intensitatea cîmpului electric este mai mare la prima capacitate şi mai mică la a doua; c) o a treia capacitate este constituită de ionii adsorbiţi la PHE, astfel că valoarea capacităţii stratului dublu este exprimată de o ecuaţie de forma:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{K_{M\to PHE}} = \frac{4\pi 2 r_A}{\varepsilon_L} + \frac{4\pi}{\varepsilon_X}\sqrt{3} r_W + \frac{4\pi}{\varepsilon_X} r_i \qquad (V.6,12)$$

în care primul termen se referă la apa adsorbită în primul strat, termenul al doilea se referă la apa din al doilea strat (apa de solvatare a ionilor adsorbiţi nespecific), iar capacitatea acestora este exprimată de termenul al treilea al ecuaţiei. Ţinînd seama de valorile permitivităţii, se observă că în ecuaţie termenul întîi este mult mai mare decît termenii al doilea şi al treilea deoarece $\varepsilon_X \gg \varepsilon_L$. Astfel se poate afirma că în domeniul de potenţial în care nu există adsorbţia specifică valoarea capacităţii nu depinde de raza ionilor prezenţi în soluţie (r_i).

6.2. *Domeniul maximului de capacitate.* La potenţialele mai pozitive de —0,6 V în raport cu electrodul de hidrogen, curbele capacitate-potenţial arată o creştere apreciabilă a capacităţii odată cu creşterea potenţialului. Bockris şi colaboratorii [8] au sugerat că această comportare se datoreşte variaţiei structurii moleculare a stratului dublu compact în acest domeniu de potenţial.

Aşa cum am arătat mai înainte, modelul BDM pentru explicarea variaţiei capacităţii stratului compact cu potenţialul aplicat, porneşte de la ecuaţia Devanathan din care se observă că dacă raportul $\frac{\partial \sigma_{AS}}{\partial \sigma_M} \neq 0$ valoarea capacităţii va depinde de valoarea acestui raport.

Astfel capacitatea creşte dacă σ_{AS} creşte odată cu σ_M, adică dacă panta curbei $\sigma_{AS} - \sigma_M$ este finită şi crescătoare. Variaţia capacităţii funcţie de sarcina electrodului se determină pornind de la ecuaţia Devanathan scrisă într-o formă condensată:

$$\frac{1}{C} = A - B\left(\frac{\partial \sigma_{AS}}{\partial \sigma_M}\right) \qquad (V.6,13)$$

în care A şi B cuprind capacităţile integrale din relaţiile lui Devanathan. Pornind de la ecuaţia (V.6,13) se poate demonstra că variaţia capacităţii este dată de expresia:

$$\frac{\partial(1/C)}{\partial \sigma_M} = -B\frac{\partial^2 \sigma_{AS}}{\partial \sigma_M^2} \qquad (V.6,14)$$

Dacă în curba capacitate-potenţial, capacitatea prezintă un maxim (denumit sugestiv de către autori cocoaşă) vom avea:

$$\frac{\partial(1/C)}{\partial \sigma_M} = 0 \text{ sau: } \frac{\partial^2 \sigma_{AS}}{\partial \sigma_M^2} = 0.$$

ceea ce înseamnă că inflexiunea curbei σ_{AS} funcție de σ_M va localiza maximul. De aici se poate trage concluzia că pentru a explica maximul curbei capacitate-potențial, trebuie să se cunoască viteza de creștere a concentrației ionilor ce se adsorb specific în stratul dublu compact odată

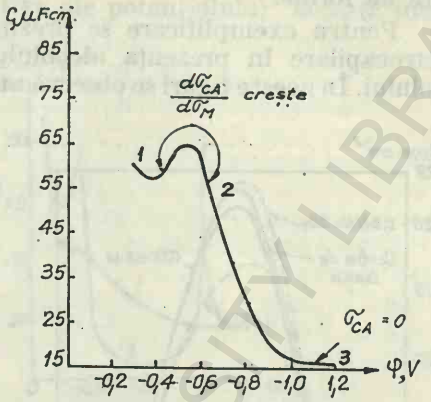


Fig. V.31. — Dependența formei curbei capacitate-potențial de variația raportului $d\sigma_{AS}/d\sigma_M$. *1* — capacitatea scade datorită creșterii forțelor de repulsie laterală; *2* — capacitatea crește odată cu creșterea raportului $d\sigma_{AS}/d\sigma_M$; *3* — capacitatea constantă din cauza lipsei adsorbției specifice $\sigma_{AS}=0$.

cu sarcina de pe metal. Pentru aceasta, Bockris, Devanathan și Müller au imaginat modelul simplu prin care se arată că odată cu creșterea sarcinii pozitive pe metal, ionii se transferă din PHE în PHI și se adsorb specific prin interacții chimice precum și interacții electrostatice cu sarcina de pe metal.

Odată cu creșterea concentrației ionilor adsorbiți specific la PHI, încep să se manifeste din ce în ce mai puternic forțele de repulsie dintre acești ioni, adică intervin așa-numitele interacții laterale.

Bockris și colaboratorii au elaborat o ecuație care exprimă dependența excesului de sarcină al ionilor adsorbiți specific (σ_{AS}) funcție de interacțiile laterale sus-menționate:

$$\sigma_{AS} = \text{const.} \exp[A\,\sigma_M]\exp[-B\,\sigma_{AS}^{3/2}] \qquad \text{(V.6,15)}$$

Ecuația (V.6,15) arată că sarcina de pe metal produce o creștere a concentrației ionilor adsorbiți specific, dar că această creștere conduce la rîndul ei la accentuarea forțelor de repulsie dintre ioni.

Cocoașa (sau maximul capacității) se datorește tocmai creșterii forțelor laterale de repulsie, care se opune creșterii concentrației ionilor adsorbiți specific la PHI. Această comportare este ilustrată sugestiv în figura V.31.

7. ADSORBȚIA COMPUȘILOR ORGANICI NEUTRI LA STRATUL DUBLU ELECTRIC

Compușii organici neutri dizolvați în soluțiile de electrolit se pot adsorbi la stratul dublu afectînd în mod semnificativ structura și proprietățile sale. Principalele date privitoare la efectul cîmpului electric asupra adsorbției compușilor organici adsorbiți, sînt cele obținute prin măsurătorile de electrocapilaritate sau cele de capacitate diferențială și de aceea, ele vor constitui obiectul discuției asupra acestui subiect.

7.1. *Curbele electrocapilare.* Măsurătorile tensiunii superficiale la electrodul electrocapilar în prezența compușilor organici, arată o descreștere a maximului tensiunii superficiale în vecinătatea potențialului

sarcinii nule. De asemenea se observă și o deplasare a maximului electrocapilar odată cu variația concentrației compusului adsorbit, punîndu-se astfel în evidență un marcat efect Esin-Markov. Curbele electrocapilare observate în prezența compușilor organici neutri prezintă o varietate mare de forme.

Pentru exemplificare se prezintă în figurile V.32 și V.33 curbele electrocapilare în prezența alcoolului amilic și, respectiv, în prezența fenolului. În aceste figuri se observă atît scăderea maximului curbei electro-

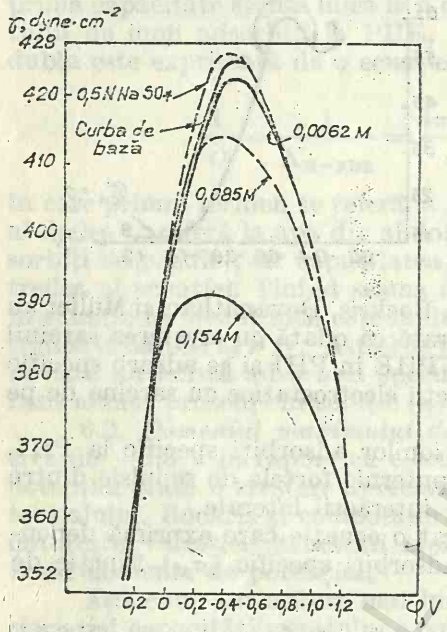


Fig. V.32. — Curbele electrocapilare pe mercur în 0,1 M $HClO_4$ + alcool amilic de diferite concentrații.

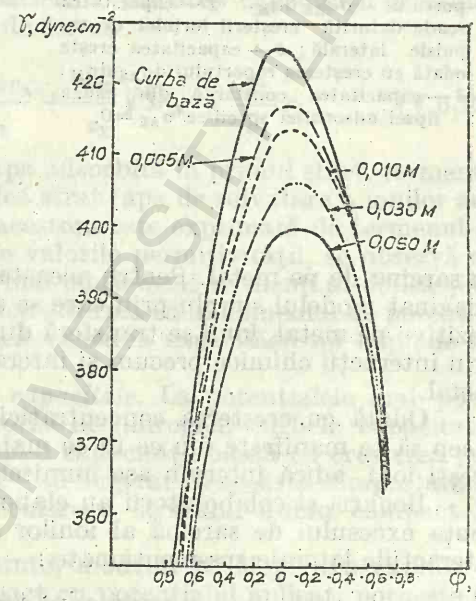


Fig. V.33. — Curbele electrocapilare pe mercur în 0,1 M $HClO_4$ + fenol de diferite concentrații.

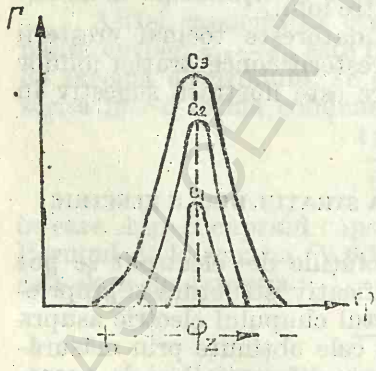


Fig. V.34. — Variația funcție de potențialul a cantității de acid butilic adsorbit (Γ).

capilare cît și deplasarea potențialului sarcinii nule. Ele arată că adsorbția compușilor organici alifatici depinde de potențialul electrodului, și anume este maximă în jurul valorii potențialului sarcinii nule și se apropie de zero la valori suficient de negative sau pozitive în raport cu acesta. În figura V.34 se arată variația cantității adsorbite de acid butilic normal funcție de potențial la concentrația constantă a compusului.

Adsorbția compușilor organici aromatici neutri (fenol etc.) scade sau chiar dispare la potențiale mai electronegative decît potențialul sarcinii nule, dar nu dispare la potențialele mai pozitive decît acesta. De asemenea se observă în cazul compușilor organici aromatici că potențialul sarcinii nule se deplasează spre valori mai negative odată cu creșterea concentrației compusu-

lui, spre deosebire de cei alifatici la care deplasarea potențialului are loc spre valori mai pozitive. Această comportare conduce la concluzia că în cazul adsorbției compușilor organici aromatici există o interacție între electronii π delocalizați ai nucleului aromatic și sarcina pozitivă a metalului. La valori negative ale potențialului, această inter-

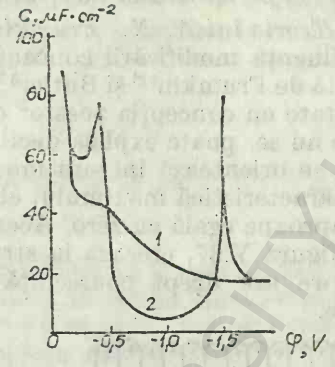


Fig. V.35. — Curbele capacitate diferențială-potențial pe mercur în diferite soluții: 1) 1 N Na_2SO_4; 2) 1N Na_2SO_4 saturat cu n-$C_8H_{11}OH$.

acție este slăbită sau chiar dispare, dar la potențiale pozitive ea crește. Se consideră de asemenea că compușii aromatici sînt fixați orizontal pe suprafața metalului pe cînd compușii alifatici sînt așezați vertical, prin contactul unui singur capăt al moleculei.

7.2. *Curbele capacității diferențiale.* Adsorbția compușilor organici neutri afectează forma curbelor capacitate diferențială-potențial într-o manieră mai pregnantă decît forma curbelor electrocapilare.

În figurile V.35 și V.36 sînt prezentate curbele capacitate diferențială-potențial în cazul adsorbției pe mercur a alcoolului octilic și a fenolului. Caracteristicile esențiale ale acestora sînt următoarele: a) scăderea marcată a valorii capacității diferențiale față de valoarea sa în electrolitul de bază în vecinătatea potențialului sarcinii nule; b) apariția de maxime ale curbei de capacitate în zonele de potențial caracteristice desorbției. Înălțimea acestor maxime de desorbție depinde de frecvența semnalului curentului alternativ folosit la măsurătorile de impedanță. Așa cum rezultă din aceste figuri, compușii organici alifatici prezintă două maxime de desorbție, efectul acestor compuși asupra capacității crește odată cu mărimea lanțului hidrocarbonic, iar maximul capacității scade în valoare odată

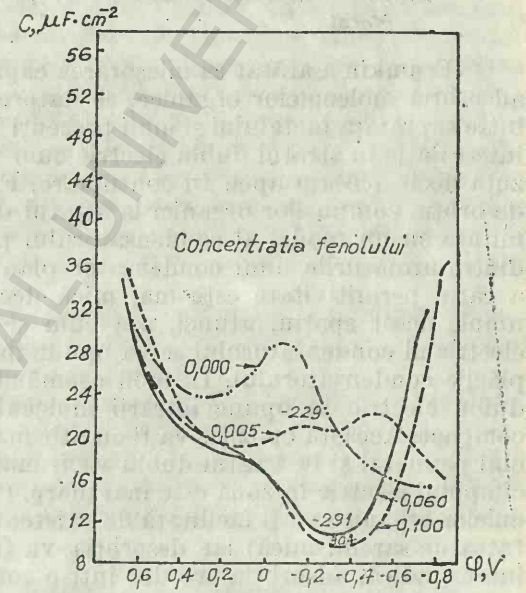


Fig. V.36. — Curbele capacitate diferențială-potențial pe mercur în soluție de 0,1 N $HClO_4$ + fenol de diferite concentrații.

cu creşterea frecvenţei. Compuşii organici aromatici prezintă maxime de desorbţie numai în domenii ale potenţialului mai negative decît ale potenţialului sarcinii nule, ceea ce arată că desorbţia acestor compuşi este puternică numai la potenţiale mai negative decît potenţialul sarcinii nule.

7.3. *Teoriile adsorbţiei moleculelor organice.* Se cunosc două teorii mai importante privitoare la adsorbţia moleculelor organice la electrozi.

7.3.1. *Teoria lui A. N. Frumkin.* Deplasarea potenţialului sarcinii nule sub influenţa modificării concentraţiei compusului organic adsorbit a fost asociată de Frumkin[62] şi Butler[63] dipolmomentului acestor compuşi. În conformitate cu concepţia acestor cercetători, deplasarea potenţialului sarcinii nule nu se poate explica decît prin aceea că moleculele adsorbite fiind dipoli, se orientează într-un mod determinat la suprafaţa metalică în situaţia caracteristică maximului electrocapilar cînd sarcina la stratul dublu este aproape egală cu zero. Această aşezare a moleculelor organice, descrisă în figura V.37, creează la stratul dublu electric un potenţial de adsorbţie care are drept consecinţă directă deplasarea potenţialului sarcinii nule.

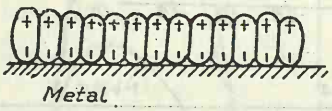


Fig. V.37. — Adsorbţia orientată a dipolilor pe suprafaţa metalică.

Frumkin a arătat că micşorarea capacităţii diferenţiale provocate de adsorbţia moleculelor organice, se datoreşte faptului că acestea pătrund între suprafaţa metalului şi ionii prezenţi la PHE formînd astfel o zonă de intercalaţie în stratul dublu electric cu o valoare a permitivităţii mai scăzută decît aceea a apei. În continuare, Frumkin a arătat că adsorbţia şi desorbţia compuşilor organici la stratul dublu electric decurge în conformitate cu un model al condensatorului plan. În adevăr, dacă în spaţiul dintre armăturile unui condensator plan încărcat, se introduce un corp a cărui permitivitate este mai mică decît permitivitatea mediului care umple acest spaţiu, atunci, aşa cum se ştie din electrostatică, cîmpul electric al condensatorului se va opune intrării noului corp în zona dintre plăcile condensatorului. În mod asemănător, cîmpul electric al stratului dublu electric se opune intrării moleculelor organice în zona stratului compact. Această opoziţie va fi cu atît mai mare, cu cît densitatea de sarcini pe metal şi în stratul dublu va fi mai mare, adică cu cît intensitatea cîmpului electric în zonă este mai mare. Cu alte cuvinte, adsorbţia moleculelor organice va fi facilitată de existenţa unui cîmp electric slab (densitatea de sarcini mică) iar desorbţia va fi facilitată de un cîmp electric intens, adică, adsorbţia are loc într-o zonă de potenţial din vecinătatea potenţialului sarcinii nule, iar desorbţia va avea loc la valori ale potenţialului mai îndepărtate de valoarea potenţialului sarcinii nule.

Pe baza acestui model simplu, Frumkin a elaborat teoria adsorbţiei moleculelor organice în acord cu care, atunci cînd nu există reorientarea moleculelor adsorbite, expresia pentru excesul de sarcină σ este de forma :

$$\sigma = \sigma_0(1 - \theta) + \sigma'\theta \qquad (V.7,1)$$

---

[62] A. N. Frumkin, *Z. Phys.*, 35, 792 (1926); A. N. Frumkin, B. B. Damaskin, „Modern Aspect of Electrochemistry", vol. 3, editor J. O'M. Bockris, Butterworth, London, 1964, p. 149.

[63] J. A. V. Butler, *Proc. Roy. Soc.*, A. 112, 339 (1929).

în care θ reprezintă acoperirea suprafeței cu molecule organice; σ_0 este valoarea lui σ la $\theta = 0$; σ' este valoarea lui σ la $\theta = 1$, iar capacitatea diferențială C este dată de o ecuație de forma:

$$C = C_0(1 - \theta) + C'\theta + (\sigma' - \sigma_0)\,\partial\theta/\partial\varphi \qquad \text{(V.7,2)}$$

în care C_0 este capacitatea diferențială la $\theta = 0$; C' este capacitatea diferențială la $\theta = 1$, iar φ este potențialul de electrod în raport cu potențialul sarcinii nule. În ecuația (V.7,2) primul și al doilea termen din partea dreaptă reprezintă capacitatea adevărată C_A:

$$C_A = C_0(1 - 0) + C'0 \qquad \text{(V.7,3)}$$

iar al treilea termen reprezintă capacitatea de adsorbție C_{Ad}:

$$C_{Ad} = (\sigma' - \sigma_0)\,\partial\theta/\partial\varphi \qquad \text{(V.7,4)}$$

Cînd valoarea lui C_{Ad} se poate neglija în raport cu valoarea lui C_A (acesta fiind cazul la valoarea minimă în curba capacitate-potențial în prezența compusului organic în care $\partial\theta/\partial\varphi = 0$), sau cînd valorile experimentale ale capacității sînt extrapolate pentru cazul $\omega \to \infty$, ecuația (V.7,3) poate fi folosită pentru determinarea gradului de acoperire θ.

7.3.2. *Teoria Bockris, Gileadi, Müller (BGM).* În acord cu Bockris, Devanathan și Müller[8] și mai ales cu Bockris, Gileadi și Müller[64], principalul factor care determină adsorbția moleculelor organice la interfața mercur-electrolit este competiția dintre moleculele de apă și cele organice. Ei arată că moleculele de apă existente în stratul compact se orientează la suprafața metalică odată cu creșterea intensității cîmpului, fiind în același timp atrase puternic de sarcinile pe metal. Orientarea și atracția dipolilor de apă vor fi minime (deci posibilitatea înlocuirii lor cu moleculele organice va fi maximă), la intensitatea minimă a cîmpului existent în zonă, deci la încărcare zero caracterizată prin potențialul sarcinii nule, așa cum se poate observa din figura V.38.

În teoria BGM a adsorbției compușilor organici (dezvoltată pentru cazul adsorbției la interfața mercur-soluție de electrolit a compușilor alifatici simpli) se fac următoarele aproximări:

1) se iau în considerație numai diferențele între momentele de dipol nu și cele în polarizabilitate ca în cazul modelului Butler;

2) se consideră că interacțiile laterale dintre moleculele de solvent sînt independente de acoperirea cu molecule organice adsorbite și depind numai de numărul relativ de molecule de solvent în poziția „sus" sau „jos";

3) dependența acoperirii de concentrația compusului organic în soluție este dată de o relație de tip Langmuir;

4) interacțiile laterale dintre moleculele (mari) adsorbite de soluți sînt neglijate, deoarece grupările lor polare sînt în poziție îndepărtată una față de alta, sau interacționează într-o zonă a stratului dublu electric în care permitivitatea este mare,

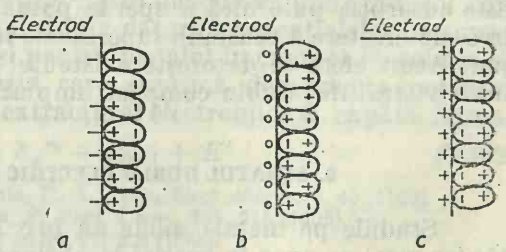


Fig. V.38. — Adsorbția orientată a dipolilor de apă funcție de încărcarea suprafeței electrodului.

[64] J. O'M. Bockris, E. Gileadi, K. Müller, *Electrochim. Acta*, 12, 1301 (1967).

deoarece autorii consideră că pentru moleculele organice simple, numai lanțul hidrocarbonic este localizat în stratul compact.

Adsorbția unui solut organic alifatic A la interfață este reprezentată de reacția la echilibru:

$$A_{sol} + n(H_2O)_{ads} \rightleftharpoons A_{ads} + n(H_2O)_{sol} \qquad (V.7,5)$$

În teoria (BGM) acest echilibru de adsorbție este exprimat prin ecuația:

$$\frac{\theta_{org}}{1-\theta_{org}} = \frac{c_{org}}{c_W} \exp\left[-\frac{\Delta G^0_{ads}}{RT}\right] \exp\left[-\frac{n\mu X}{kT} \operatorname{th}\left(\frac{\mu X}{kT}\right)\right] \qquad (V.7,6)$$

în care θ_{org} reprezintă gradul de acoperire cu substanță adsorbită; c_{org} concentrația substanței organice în solvent; c_W concentrația apei; μ dipol-momentul apei; n numărul de molecule de apă deplasate de o moleculă de substanță organică de la suprafață (în calcule se presupune că $n = 2$); X intensitatea cîmpului electric în centrul dipolului de apă adsorbit în stratul dublu compact; ΔG^0_{ads} variația în energia liberă în timpul adsorbției pe o suprafață neîncărcată. Ea se determină din diferențele între variația energiei libere de tranziție a moleculelor organice din soluție la suprafață și variația energiei libere la tranziția a n molecule de apă de pe suprafață în soluție.

O discuție critică asupra modelelor adsorbției moleculelor organice la stratul dublu electric, precum și asupra stratului dublu în totalitatea sa este prezentată de Reeves[60] într-o interesantă monografie asupra stratului dublu electric.

Adsorbția moleculelor organice la stratul dublu electric prezintă un mare interes practic în diferite ramuri ale tehnicii, dintre care menționăm: inhibitorii de coroziune, agenții de nivelare și agenții de luciu în galvanotehnică, acțiunea agenților tensioactivi în emulsii, lubrifiere, micșorarea durității materialelor solide (metalelor) (efectul Rehbinder) etc.

8. ADSORBȚIA LA INTERFAȚA MERCUR-ELECTROLIT ÎN SOLUȚII NEAPOASE

Au fost efectuate unele măsurători electrocapilare și de capacitate diferențială în solvenți neapoși și mai ales în metanol, etanol, acetonă, piridină[65]. S-a constatat că tensiunea superficială la maximul electrocapilar măsurată în soluții cu acești solvenți, este considerabil mai scăzută decît în soluțiile apoase. O altă caracteristică a curbelor electrocapilare în soluții cu solvenți neapoși dar care conțin mici cantități de apă, este adsorbția puternică a apei la potențiale negative, fapt care conduce la o descreștere a tensiunii superficiale în comparație cu solventul organic pur. Acest efect se datorește existenței unei capacități diferențiale mai mari a stratului dublu compact umplut cu molecule de apă.

9. STRATUL DUBLU ELECTRIC LA ELECTROZI SOLIZI

Studiile pe metale solide au fost inițiate tîrziu, din cauza dificultăților mari ce apar în special la obținerea unor suprafețe reproductibile, libere de orice impuritate superficială.

[65] R. Payne, „Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", vol. 7, editor P. Delahay, Intersicence, N. Y., 1970 p. 1—77.

O situație specială între metalele solide o are galiul care poate fi studiat atît ca electrod lichid cît și ca electrod solid. Dar chiar și pe acest metal studiile nu sînt prea extinse, cu toate că din datele obținute s-ar putea trage concluzii deosebit de importante asupra rolului naturii metalului în procesele de adsorbție.

Caracteristicile generale ale curbei capacitate diferențială-potențial trasate [66] pentru galiu lichid și solid în soluții de KCl, $NaClO_4$ și KI și prezentate în figura V.39, se aseamănă cu cele pentru mercur în soluții de iodură, în ceea ce privește ordinea adsorbției la suprafață : $SO_4^{--} < Cl^- < Br^- < I^-$, dar excesul de suprafață este mai scăzut la galiu decît la Hg, iar pentru ionul ClO_4^- nu se observă adsorbția specifică. Se constată o diferență la galiu față de mercur și în ceea ce privește pantele curbelor ce arată dependența potențialului sarcinii nule față de logaritmul activității. Toate aceste date experimentale arată rolul naturii metalului asupra proprietăților stratului dublu.

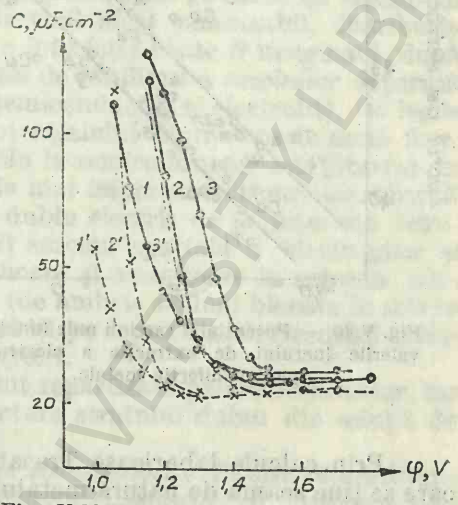


Fig. V.39. — Curbele capacitate diferențială-potențial pe galiu lichid în soluții de: *1'1'* $NaClO_4$; *2, 2'* KCl; *3, 3'* KI.

Studiile teoretice pentru stabilirea unor relații între natura metalului și proprietățile stratului dublu își au originea în observația că diferența între potențialele sarcinii nule a două metale este aproximativ egală cu diferența dintre valorile lucrului de extracție electronic Φ [67]. Analiza datelor experimentale existente arată o dependență liniară între aceste două mărimi :

$$\varphi_z = A\Phi - K \qquad \text{(V.9,1)}$$

în care K este o constantă calculată din rezultatele pentru mercur, iar panta A are valoarea 1 așa cum au arătat Frumkin[68], Argade și Gileadi [69] sau valoarea de 0,85 după cum a propus Vasenin [70]. Această diferență între valorile pantei a fost atribuită de Vasenin variațiilor în orientarea apei odată cu valoarea lucrului de extracție Φ. S-a constatat că cele mai mari erori în comparațiile dintre metale și deci și în calculul cu ecuația (V.9,1) se datoresc dificultăților în calcularea valorilor lui Φ. De aceea ecuația a fost îmbunătățită [71] prin includerea unor termeni care să cuprindă modificările la stratul dublu datorită potențialelor de suprafață pentru metalul în vid (χ^m) și pentru metalul în contact cu soluția de electrolit. În felul acesta, ecuația care exprimă dependența potențialului sarcinii nule φ_z de lucrul de extracție al electronilor Φ capătă forma :

$$\varphi_z = \Phi + \delta\chi^m - g^s_{\text{dipol}} + K' \qquad \text{(V.9,2)}$$

[66] A. M. Morozov, I. A. Bagotskaia, E. A. Preis, *Electrochimia*, 5, 40 (1969).
[67] A. N. Frumkin, A. Gorodețkaia, *Z. Phys. Chem.*, 136, 215 (1928).
[68] A. N. Frumkin, *Svensk. Kem. Tidskr.*, 77, 300 (1965).
[69] S. D. Argade, E. Gileadi, „Electrosorption", editor E. Gileadi, Plenum, N. Y., 1967.
[70] R. Vasenin, *Zh. Fiz. Khim.*, 27, 878 (1953).
[71] R. Parsons, „Modern Aspects of Electrochemistry, vol. 1, J. O'M. Bockris, Butterworth, London, 1954, p. 103—179.

în care $\delta\chi^m$ este potențialul de suprafață al metalului expus în vid, g^{δ}_{dipol} potențialul de suprafață al metalului în contact cu soluția de electrolit, iar K' o constantă ce conține toate celelalte contribuții ale sistemului [72].

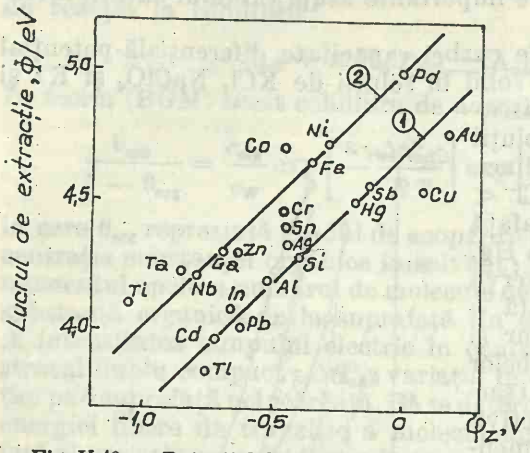


Fig. V.40. — Potențialul sarcinii nule funcție de valorile lucrului de extracție a electronilor pentru diferite metale.

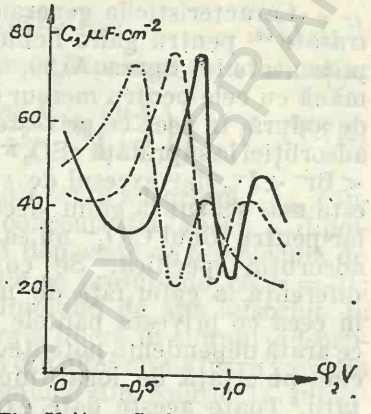


Fig. V.41. — Curbele capacitate diferențială-potențial pentru trei indici de orientare ai argintului în soluție de NaF 0,01 M: (—) 110; (– – –) 100; (—·—) 111.

Prin calcule laborioase Trasatti [73] a elaborat mai multe ecuații în care se ține seama de natura metalului, de efectul orientării apei la suprafață și de electronegativitate. Pentru metalele de tranziție ecuația are forma:

$$\varphi_z = \Phi - 501 \qquad (V.9,3)$$

iar pentru metale *sp*:

$$\varphi_z = \Phi - 469 \qquad (V.9,4)$$

Ținînd seama de efectul gradului de orientare a apei (α) care este exprimat de relația:

$$\alpha = (2{,}10 - e)/0{,}6 \qquad (V.9,5)$$

în care e este electronegativitatea metalului, Trasatti a propus următoarea ecuație pentru potențialul sarcinii nule:

$$\varphi_z = \Phi - 461 - 0{,}40\alpha \qquad (V.9,6)$$

Bazat pe date experimentale, Trasatti [73] a determinat dependența valorii potențialului sarcinii nule φ_z de lucrul de extracție Φ, așa cum se poate observa în figura V.40.

Lucrările efectuate de Valette și Hamelin [74] pe monocristale de argint în soluții apoase de NaF au arătat că potențialul sarcinii nule depinde nu numai de natura metalului ci și de orientarea cristalină a acestuia. Urmărind variația capacității diferențiale cu potențialul s-a arătat că potențialul sarcinii nule variază în limite apreciabile pentru diferitele fețe ale cristalului, așa cum se observă în figura V.41.

[72] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **33**, 351 (1971).
[73] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **28**, 257 (1970).
[74] G. Valette, A. Hamelin, *J. Electroanal. Chem.*, **45**, 30 (1973).

Structura stratului dublu la semiconductori a fost abordată mai întîi de Garrett și Brattain [75,76] apoi de diferiți alți cercetători, dintre care menționăm pe Holmes [77], Gerischer [78], Myamlin și Pleșkov [79].

Ca și la electrozii metalici, și la interfața semiconductor-electrolit există o acumulare de sarcini de ambele părți ale interfeței iar electrodul semiconductor se comportă ca o capacitate electrică. În cazul că electrodul semiconductor se comportă ca un electrod ideal polarizabil, distribuția sarcinilor electrice la ambele părți al e interfeței poate fi imaginată după un model tip condensator cu distribuție de echilibru a sarcinilor separată pentru fiecare dintre cele două faze (semiconductor și electrolit), iar legile electrostaticii controlează profilul potențialului dintre aceste două faze. Modelul pentru acest tip de strat dublu la semiconductor este ilustrat în figura V.42. Acest model prezintă cele mai importante tipuri de sarcină care contribuie la structura stratului dublu electric de la interfața semiconductor-electrolit. Acestea sînt: α) sarcina spațială a electronilor și golurilor precum și a stărilor fixe donoare și acceptoare în rețeaua cristalină a semiconductorului; β) sarcini (de ambele semne) blocate în stările de suprafață; γ) sarcinile ionilor adsorbiți pe suprafața electrodului semiconductor; δ) sarcina ionică în electrolit.

Sarcinile de la punctele α și β sînt repartizate pe semiconductor, iar cele de la punctele γ, δ intră în structura stratului dublu din soluția de electrolit.

10.1. *Stratul sarcinii spațiale din semiconductor.* Se știe că purtătorii de sarcină în semiconductor sînt electronii și golurile. În interiorul unui semiconductor excesul densității de sarcină este egal cu zero din cauza egalității dintre densitatea de electroni (n^0) și densitatea de goluri (p^0):

$$n^0 = p^0 \qquad \text{(V.10,1)}$$

De unde pentru volumul semiconductorului sarcina totală σ_{volum} va fi dată de expresia:

$$\sigma_{volum} = e_0 p^0 - e_0 n^0 = 0 \qquad \text{(V.10,2)}$$

Această situație a sarcinilor din interiorul semiconductorului este modificată atunci cînd acesta este în contact cu o soluție de electrolit, din cauza excesului de sarcină existent în soluție (la PHE și în stratul

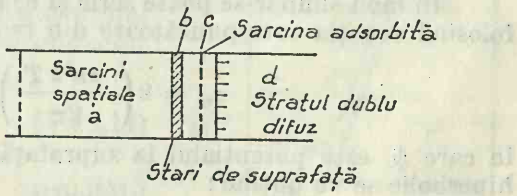


Fig. V.42. — Structura stratul dublu la interfața semiconductor-soluție de electrolit. *a*) Sarcina spațială; *b*) stări de suprafață; *c*) sarcini adsorbite; *d*) ioni în stratul dublu.

[75] C. G. B. Garrett, W. H. Brattain, *Phys. Rev.*, 99, 376 (1955).
[76] H. W. Brattain, C. G. Garrett, *Bell System Tech. J.*, 34, 129 (1955).
[77] P. J. Holmes, „The Electrochemistry of Semiconductors, Academic Press, N. Y., 1961.
[78] H. Gerischer, „Adv. Electrochemistry and Electrochemical Engineering" vol. 1, 1961, p. 139.
[79] V. A. Myamlin, Y. V. Pleșkov, „Electrochemistry of Semiconductors", Nauka, Moskov, ediția engleză, Plenum Press, N. Y., 1967.

difuz). Excesul de sarcină din soluție va exercita o atracție sau repulsie electrostatică asupra golurilor și electronilor din semiconductor, astfel că în regiunea de la suprafața semiconductorului în contact cu soluția de electrolit electronii și golurile nu se vor mai găsi în număr egal, cu alte cuvinte în semiconductor se creează o zonă caracterizată printr-un exces de sarcină. Deoarece această zonă (spre deosebire de electrozii metalici) are o anumită grosime în volumul semiconductorului ea se numește zona sarcinii spațiale. Această zonă este deci caracterizată de o anumită densitate de sarcină. Densitatea de sarcină σ_x a unei secțiuni laminare din zona sarcinii spațiale la distanța x de la suprafața semiconductorului se calculează ca și pentru stratul dublu difuz cu ajutorul ecuației Poisson:

$$\sigma_x = -\frac{\varepsilon}{4}\frac{\partial^2\psi_x}{\partial x^2} \qquad \text{(V.10,3)}$$

și a statisticii Boltzmann:

$$\sigma_x = e_0(p_x - n_x) = e_0\left[p^0\exp\left(-\frac{e_0\psi_x}{kT}\right) - n^0\exp\left(\frac{e_0\psi_x}{kT}\right)\right] \qquad \text{(V.10,4)}$$

în care ψ_x este potențialul Volta la distanța x de la suprafața semiconductorului. De notat că ψ_x tinde spre zero la $x \to \infty$.

În continuare folosind ecuația (V.10,1), se poate scrie:

$$\sigma_x = -e_0 n^0\left(\exp\frac{e_0\psi_x}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{e_0\psi_x}{kT}\right) = -2e_0n^0\,\mathrm{sh}\,\psi_x/kT \qquad \text{(V.10,5)}$$

Prin cuplarea ecuațiilor (V.10,3) și (V.10,5) se obține o ecuație de tip Boltzmann-Poisson:

$$\frac{\partial^2\psi_x}{\partial x^2} = \frac{8\pi e_0 n^0}{\varepsilon}\,\mathrm{sh}\,\frac{e_0\psi_x}{kT} \qquad \text{(V.10,6)}$$

Această ecuație care arată profilul potențialului în semiconductor este asemănătoare cu ecuația lui Gouy pentru stratul dublu difuz. Din acest motiv se va lua soluția ecuației din teoria sus-menționată:

$$\frac{\partial\psi_x}{\partial x} = -\left(\frac{32\pi kTn^0}{\varepsilon}\right)^{1/2}\mathrm{sh}\,\frac{e_0\psi_x}{2kT} \qquad \text{(V.10,7)}$$

În mod similar se poate scrie și ecuația pentru sarcina spațială (σ_{ss}) folosind ecuația corespunzătoare din teoria Gouy:

$$\sigma_{ss} = 2\left(\frac{\varepsilon n^0 kT}{2\pi}\right)^{1/2}\mathrm{sh}\,\frac{e_0\psi_s}{2kT} \qquad \text{(V.10,8)}$$

în care ψ_s este potențialul la suprafață. Prin liniarizarea funcției sinus hiperbolic se va obține:

$$\mathrm{sh}\,\frac{e_0\psi_x}{2kT} = \frac{e_0\psi_x}{2kT} \qquad \text{(V.10,9)}$$

Rezolvînd în continuare ecuația diferențială (V.10,7), se obține:

$$\frac{\partial\psi_x}{\partial x} = -\left(\frac{8\pi n^0 e_0^2}{\varepsilon kT}\right)^{1/2}\psi_x = -\varkappa\psi_x \qquad \text{(V.10,10)}$$

din care se obține ecuația profilului potențialului în semiconductor:

$$\psi_x = \psi_s \exp[-\varkappa x] \qquad \text{(V.10,11)}$$

Această ecuație arată că în semiconductor există un cîmp electric și că excesul de sarcină scade lent spre zero, exact ca și excesul de sarcină din stratul dublu difuz de tip Gouy.

Se poate constata de asemenea că potențialul „atmosferei" de goluri și electroni este caracterizat, ca și la stratul dublu difuz, de același parametru $\varkappa$:

$$\varkappa = \left(\frac{8\pi n^0 e_0^2}{kT}\right)^{1/2} \qquad \text{(V.10,12)}$$

Și aici mărimea $\varkappa^{-1}$ reprezintă grosimea zonei sarcinii spațiale din interiorul semiconductorului. Ecuația (V.10,12) arată că grosimea zonei sarcinii spațiale scade odată cu creșterea concentrației, golurilor și electronilor. Această zonă a primit denumirea de zona sarcinii spațiale Garett-Brattain în onoarea celor doi cercetători care au elaborat teoria stratului dublu la semiconductori.

10.2. *Capacitatea diferențială a zonei Garett-Brattain.* Deoarece zona Garrett-Brattain conține exces de sarcină, este posibil calculul capacității diferențiale (C_{ss}). Pentru aceasta ecuația (V.10,8) se diferențiază în raport cu potențialul:

$$C_{ss} = \frac{\partial \sigma_{ss}}{\partial \psi_s} = 2\left(\frac{\varepsilon n^0 kT}{2\pi}\right)\cosh\frac{e_0\psi_x}{kT} \qquad \text{(V.10,13)}$$

din care se observă dependența de tip cosinus hiperbolic a capacității diferențiale a zonei Garett-Brattain de potențial.

O asemenea curbă obținută pentru siliciu în soluția de HF[80] este reprezentată în figura V.43. Din curbă se observă că valorile capacității diferențiale a stratului dublu la semiconductori sînt foarte mici în raport cu cele obținute la metale (0,01—1 μF la semiconductori față de 17μF la metale). Aceste valori scăzute se datoresc modului de dispunere a capacității diferențiale totale C_{obs} la interfața semiconductor-soluție de electrolit. Modelul este acela al legării în serie a capacității diferențiale a armăturii din soluție a stratului dublu (C_{PHE}) și a celei de pe semiconductor C_{ss}, adică:

$$\frac{1}{C_{obs}} = \frac{1}{C_{ss}} + \frac{1}{C_{PHE}} \qquad \text{(V.10,14)}$$

Ținînd seama că valoarea capacității diferențiale în soluție este mult mai mare ca aceea din semiconductor $C_{ss}(C_{PHE} \gg C_{ss})$, relația (V.10,14) va deveni;

$$\frac{1}{C_{obs}} = \frac{1}{C_{ss}} \qquad \text{(V.10,15)}$$

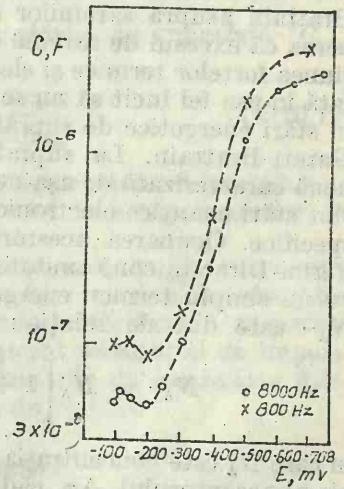


Fig. V.43. — Curba capacitate diferențială-potențial pentru sistemul Si—HF.

[80] O. Radovici, V. Popescu-Tucsek, *Rev. Roumaine Chim.*, 13, 1549 (1968).

iar dacă soluția de electrolit va fi foarte diluată, C_{obs} va deveni :

$$\frac{1}{C_{obs}} = \frac{1}{C_{ss}} + \frac{1}{C_{PHE}} + \frac{1}{C_{difuz}} \qquad (V.10,16)$$

Ecuația (V.10,16) arată că din punct de vedere electric stratul dublu la interfața semiconductor-soluție de electrolit poate fi asimilat cu un circuit de trei capacități așezate în serie. Structura stratului dublu electric prezentată mai sus, este valabilă pentru semiconductorii intrinseci în care purtătorii de sarcină sînt în concentrație foarte mică, iar purtătorii de tip n și p sînt în cantități egale, produsul lor fiind constant : $np = K_{ss}$.

Dacă se adaugă semiconductorilor intrinseci elemente donoare de electroni, atunci ionizarea donorului (de exemplu : $As \rightleftharpoons As^+ + e$) va conduce la creșterea concentrației de electroni și implicit la scăderea concentrației golurilor. Astfel, conductivitatea va deveni de tip electronic iar semiconductorul va deveni semiconductor de impuritate de tip n. Dacă dimpotrivă, semiconductorului intrinsec i se adaugă un acceptor de electroni (de exemplu : $Ga + e \rightleftharpoons Ga^-$), în acesta va crește concentrația de goluri, devenind astfel un semiconductor de tip p. Din cele arătate mai sus se observă că în cazul semiconductorilor de impuritate (de tip n sau de tip p) concentrația electronilor sau a golurilor poate fi modificată prin *doparea* semiconductorilor cu donori sau acceptori de electroni. Donorii sau acceptorii de electroni afectează profund electroneutralitatea semiconductorilor intrinseci, dar fiind imobili în rețeaua acestora, concentrația lor rămîne uniformă, în contrast cu cea a electronilor sau a golurilor. Din cauza acestor diferențe dintre semiconductorii intrinseci și cei de impuritate, calculul pentru soluționarea ecuației Boltzmann-Poisson se complică, dar imaginea stratului dublu în semiconductorii de impuritate rămîne aceeași ca și în cazul semiconductorilor intrinseci.

10.3. *Stările de suprafață la semiconductori*. În teoria simplă Garett-Brattain asupra sarcinilor spațiale din semiconductori se face presupunerea că excesul de sarcină se mișcă liber în zona sarcinii spațiale sub acțiunea forțelor termice și electrice. Dacă însă electronii sînt legați la suprafață în așa fel încît să nu se mai poată deplasa, adică dacă ei sînt blocați în stări energetice de suprafață, nu se mai poate aplica asupra lor teoria Garett-Brattain. La suprafața semiconductorilor se creează o situație nouă caracterizată de așa-numitele stări de suprafață. Stările de suprafață sînt stări cuantice electronice localizate, caracterizate de nivele energetice specifice. Ocuparea acestora cu electroni este controlată de statistica Fermi-Dirac în conformitate cu care, pentru starea de suprafață acceptor, cu un simplu termen energetic ${}_sE_A$, numărul de stări de sarcină negativă N_A^- este dat de relația :

$$N_A^- = N_A \left[1 + \frac{1}{{}_sg_A} \exp\left(\frac{{}_sE_A - e_0\Delta\varphi_s - E_F}{kT} \right) \right]^{-1} \qquad (V.10,17)$$

în care N_A este concentrația acceptorului, ${}_sg_A$ degenerarea nivelului de energie al acceptorului, $\Delta\varphi_s$ căderea de potențial în zona sarcinii spațiale, iar E_F este nivelul de energie Fermi.

$$N_{D^+} = N_D \left[1 + {}_sg_D \exp\left(\frac{E_F - {}_sE_D + e_0\Delta\varphi_s}{kT} \right) \right]^{-1} \qquad (V.10,18)$$

unde N_D este concentrația donorului iar $_sg_D$ este degenerarea nivelului de energie al donorului.

Stările de suprafață modifică imaginea stratului dublu în interiorul semiconductorului în același fel în care adsorbția specifică modifică structura stratului dublu electric în soluția de electrolit. Existența stărilor de

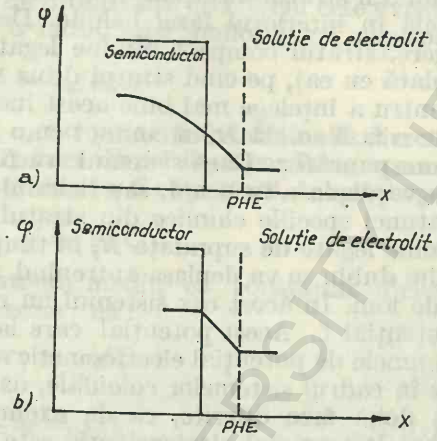


Fig. V.44. — Profilul potențialului la stratul dublu semiconductor-electrolit: *a*) fără stări de suprafață; *b*) cu stări de suprafață.

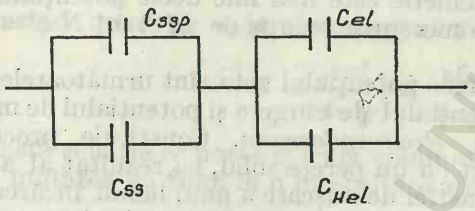


Fig. V.45. — Circuitul electric echivalent pentru capacitatea diferențială a stratului dublu la sistemul semiconductor-electrolit.

suprafață reduce căderea de potențial în regiunea sarcinii spațiale, așa cum se arată în figura V.44, astfel că semiconductorul se comportă asemănător unui metal.

Valoarea capacității diferențiale pentru stările de suprafață (C_{ssp}) este dată în relația :

$$C_{ssp} = {}_DC_{ssp} + {}_AC_{ssp} = \frac{\partial \sigma_{ssp}}{\partial \Delta \varphi_s} \qquad \text{(V.10,19)}$$

Schema electrică echivalentă pentru capacitatea diferențială a stratului dublu semiconductor-electrolit în cazul existenței stărilor de suprafață este prezentată în figura V.45.

Natura atomistică a stărilor de suprafață este puțin cunoscută, dar există evidența că una dintre sursele acestor stări este adsorbția atomilor pe suprafața semiconductorilor. Studiul stărilor de suprafață este deci extrem de important pentru cunoașterea adsorbției de impurități la suprafața semiconductorilor, iar determinările de capacitate diferențială sînt deosebit de utile din acest punct de vedere.

11. FENOMENE ELECTROCINETICE

Prin fenomene electrocinetice înțelegem acele fenomene care implică stratul dublu electric în legătură cu mișcarea tangențială a două faze materiale una de-a lungul celeilalte.

Toate fenomenele electrocinetice sînt explicate pornind de la imaginea Gouy-Stern asupra stratului dublu electric. Ținînd seama de acest model, ionii din stratul Helmholtz și cei din stratul de difuzie diferă apreciabil unii de ceilalți. Astfel în stratul Helmholtz, ionii sînt strîns legați de electrod constituind un strat imobil dispus la o distanță mică de suprafață; ionii din stratul difuz sînt mult mai mobili și se întind pe o distanță apreciabilă în interiorul fazei lichide. Deci la mișcarea fazelor care sînt în atingere, stratul compact rămîne legat solidar de una din faze (și se mișcă odată cu ea), pe cînd stratul difuz se poate detașa de stratul compact. Pentru a înțelege mai bine acest lucru să considerăm sistemul compus dintr-o fază solidă B, în contact cu o fază lichidă A precum și stratul dublu corespunzător. Dacă sistemul va fi pus în mișcare, adică dacă faza solidă se va deplasa în lichid, sau lichidul se va deplasa de-a lungul fazei solide, atunci speciile chimice din stratul dublu compact al lichidului A vor rămîne legate de suprafața B, în timp ce lichidul A cu partea difuză a stratului dublu se va deplasa antrenînd astfel cu sine o parte din sfera difuză de ioni. În acest caz sistemul nu mai poate fi neutru, ci încărcat la un potențial ζ. Acest potențial care ia naștere la mișcarea sistemului, poartă numele de potențial electrocinetic sau potențial zeta. El se studiază mai ales în cadrul sistemelor coloidale, dar poate apărea la mișcarea reciprocă a două faze diferite, ca de exemplu: solid-lichid, lichid-solid și lichid-gaz. Potențialul electrocinetic este mai mic decît potențialul total de la interfață. De exemplu, la mercur în soluție de HCl 0,1 N $\varphi = 0{,}7$ V, iar $\zeta = 0{,}07$ V.

Fenomenele în care intervine potențialul zeta sînt următoarele: electroosmoza, electroforeza, potențialul de curgere și potențialul de migrare.

11.1. *Electroosmoza sau electroendosmoza.* Constituie procesul de mișcare a unui lichid în raport cu un perete solid, ca rezultat al aplicării unui gradient de potențial. O astfel de mișcare a unui lichid încărcat electric se poate observa ușor în tuburi capilare sau în corpuri poroase. Fie un cilindru de argilă ca cel din figura V.46 umplut cu o soluție apoasă diluată de electrolit. Dacă în acest cilindru se introduce un electrod iar apoi

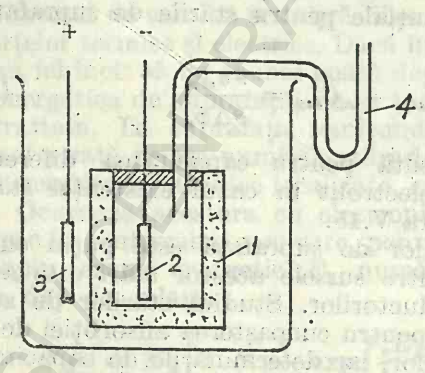


Fig. V.46. — Dispozitiv pentru demonstrarea fenomenului de electroosmoză: *1* — cilindru poros; *2* și *3* — electrozi; *4* — tub manometric.

cilindrul se astupă cu un dop prin care trece un tub manometric de sticlă și dacă apoi cilindrul se introduce într-un alt vas ce conține aceeași soluție și un al doilea electrod, atunci la trecerea curentului între cei doi electrozi, suprafața capilarelor cilindrului se va încărca negativ iar lichidul adiacent se va încărca pozitiv deplasîndu-se spre polul negativ așezat în mijlocul cilindrului, ridicînd astfel lichidul din tubul manometric. Are loc un proces de producere a unei presiuni la trecerea unui curent între 2 electrozi despăr-

ţiţi printr-o diafragmă poroasă. Acest fenomen de electroosmoză a fost observat pentru prima oară de către Reiss în 1807. Fenomenul a fost cercetat mai amănunţit de Wiedeman şi Helmholtz iar legile au fost elaborate de Perrin [81] şi mai ales de Smoluchovschi [82]. Baza teoretică a fenomenului se explică în felul următor: Viteza de deplasare a lichidului într-o capilară (U) cu rază r, sub un cîmp de intensitate de 1 V/cm este exprimată de o ecuaţie asemănătoare cu cea a mobilităţii ionilor (vezi capitolul VI):

$$U = \sigma_d/4\pi\eta r \qquad (V.11,1)$$

Deoarece sarcina efectivă σ_d nu poate fi determinată direct, potenţialul electrocinetic se poate introduce direct dacă capilara se consideră a fi un condensator cilindric cu capacitatea C exprimată de relaţia generală:

$$C = \sigma_d/\zeta \qquad (V.11,2)$$

Dar cum capacitatea C într-un mediu cu constanta dielectrică ε este egală cu $C = r\varepsilon$ se poate scrie că:

$$r\varepsilon = \sigma_d/\zeta \qquad (V.11,3)$$

sau:

$$\sigma_d = r\varepsilon\zeta \qquad (V.11,4)$$

Introducînd acum pe σ_d în ecuaţia pentru viteză, se obţine:

$$U = \frac{r\varepsilon\zeta}{4\pi\eta r} = \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta}\ \text{cm/s} \qquad (V.11,5)$$

Cu această ecuaţie se poate calcula volumul de lichid V ce trece prin capilară în unitatea de timp la o intensitate a cîmpului de E volţi/cm.

$$V = \pi r^2 UE = \frac{\pi r^2\varepsilon\zeta E}{4\pi\eta} = \frac{r^2\varepsilon\zeta E}{4\eta} \qquad (V.11,6)$$

Pentru corpul propus compus din n capilare, secţiunea totală va fi:

$$s = n\pi r^2$$

de unde:

$$V = \frac{s\varepsilon\zeta E}{4\eta} \qquad (V.11,7)$$

Sau pentru capilare de lungime l ea va deveni:

$$V = \frac{s\varepsilon\zeta E}{4\eta l} \qquad (V.11,8)$$

Pentru calculul presiunii electroosmotice P se va ţine seama de starea staţionară ce se stabileşte atunci cînd cantitatea de lichid împinsă înapoi în unitatea de timp de presiunea hidrostatică P este egală cu cea indicată la electroosmoză.

Presiunea hidrostatică acţionează în conformitate cu legea Poisseuille care arată că volumul de lichid ce trece prin capilară în unitatea de

---

[81] J. Perrin, *J. Chim. phys.*, 2, 601 (1904).
[82] M. Smoluchovschi, *Bull. Acad. Sci. Cracovia*, 182 (1903).

BCU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

timp este:

$$V' = \frac{P\pi r^4}{8\eta l} \qquad \text{(V.11,9)}$$

unde l este lungimea capilarei, dar la staţionaritate $V = V'$, de unde:

$$\frac{P\pi r^4}{8\eta l} = \frac{r^2 \varepsilon \zeta E}{4\eta} \qquad \text{(V.11,10)}$$

$$P\pi r^4 4\eta = 8\eta l r^2 \varepsilon \zeta E \qquad \text{(V.11,11)}$$

$$P = \frac{2l\varepsilon\zeta E}{\pi r^2} \qquad \text{(V.11,12)}$$

Din ecuaţiile (V.11,6) şi (V.11,12) se observă că viteza volumetrică a lichidului care curge prin peretele poros este direct proporţională cu potenţialul zeta şi cu diferenţa de potenţial dintre electrozi, iar valoarea presiunii osmotice este direct proporţională cu potenţialul zeta şi cu diferenţa de potenţial dintre electrozi şi invers proporţională cu pătratul razei capilarei.

În general, valorile potenţialului zeta nu sînt mari şi depind în mare măsură de electroliţii dizolvaţi în apă. Valoarea sa depinde şi de concentraţia electrolitului. Acest lucru se poate vedea din datele tabelului V.4.

TABELUL V.4

Valorile potenţialului la limita sticlă-apă

Concentraţia în mmol/l	Potenţialul ζ la suprafaţa sticlei, mV	
	Soluţie NaCl	Soluţie HCl
0	−71,5	−71,5
5	−42,4	− 0,8
10	−33,9	+ 0,8
20	−29,6	+ 0,5

Din tabel se observă că o creştere a concentraţiei ionilor de hidrogen produce nu numai o variaţie a potenţialului zeta ci chiar schimbarea semnului sarcinii suprafeţei. Starea la care suprafaţa nu este încărcată se numeşte punct izoelectric.

Studiile electroosmotice se fac cu materiale sub formă de placă, peliculă, pudră sau fibră, din care se construiesc diafragmele. Au fost cercetate diferite diafragme pentru a se determina potenţialul zeta. Astfel mătasea, lîna, părul, pielea se încarcă pozitiv în apă, iar hîrtia, pergamentul, colodiul, sticla se încarcă negativ.

Electroosmoza se foloseşte în tehnică pentru deshidratarea argilei, caolinului şi turbei. Ea este efectivă în îndepărtarea apei cînd drenajul natural este prea lent. În felul acesta s-a folosit electroosmoza pentru stabilizarea solului la alunecări de linii ferate, în apropierea tunelurilor, la întărirea legăturii dintre sol şi fundaţiile construcţiilor, precum şi la eliminarea igrasiei din zidurile clădirilor. În formarea obiectelor ceramice, caolinul este oprit de a se lipi de matriţe prin aplicarea unei tensiuni de 200 V care atrage apa prin electroosmoză, proces ce se numeşte lubrifiere electrică. Cu ajutorul electroosmozei se efectuează mai repde impregnarea materialelor poroase (ţesături, lemn, tăbăcirea pieilor etc.).

11.2. *Potenţialul de curgere.* La curgerea unui lichid în capilare se observă prezenţa potenţialului zeta care tinde să oprească curgerea. Dacă

schimbăm condiţiile electroosmozei şi în loc să punem în mişcare lichidul cu ajutorul curentului, presăm lichidul în capilare, se poate observa o diferenţă de potenţial $\Delta\varphi$ între electrozii situaţi la capetele capilarului.

Diferenţa de potenţial datorită curgerii lichidului se numeşte potenţial de curgere. Apariţia acestui potenţial se explică la fel ca şi electroosmoza adică prin prezenţa stratului dublu electric. Dacă P este presiunea aplicată în dyne, atunci:

$$\zeta = 4\pi\eta\varkappa\frac{\Delta\varphi}{P\varepsilon l} \qquad \text{(V.11,13)}$$

sau măsurînd ζ în volţi şi P în atmosfere, obţinem:

$$\zeta = 4\pi\eta\varkappa\frac{\Delta\varphi}{P\varepsilon l}9\cdot10^{11} \qquad \text{(V.11,14)}$$

în care $\varkappa$ este conductivitatea soluţiei, ε constanta dielectrică a mediului, iar l lungimea capilarei.

Potenţialul zeta dat de ecuaţia (V.11,14) a fost determinat experimental de Kruyt [83]. Valorile potenţialului de curgere pentru diferite materiale variază între — 200 şi +100 mV. Variaţia este de 10 mV pe cm presiune de Hg. Curenţii de curgere corespunzători sînt de ordinul 10^{-9} — -10^{-4} A. Sînt foarte puţine aplicaţii practice ale potenţialului de curgere, printre care menţionăm un traductor electrocinetic pentru curgerea hidraulică a lichidelor prin mase poroase. Unii cercetători au arătat rolul deosebit de important al potenţialului de curgere în diverse procese biologice (curgerea sîngelui în vene şi artere, producerea de biocurenţi, etc.).

11.3. *Electroforeza.* Prin electroforeză se înţelege mişcarea particulelor solide dispersate într-un lichid sub acţiunea cîmpului electric. Practic acest fenomen are loc în felul următor. Într-un sistem dispers cu particule solide de tip a, se cufundă doi electrozi. La trecerea curentului, ionii din lichid încărcaţi pozitiv se vor îndrepta către electrodul negativ, iar particulele disperse libere încărcate negativ se vor deplasa către electrodul pozitiv. Astfel în timpul trecerii curentului prin sistem, particulele a se vor apropia treptat de electrodul de semn contrar.

Dacă particulele disperse nu sînt sferice c sub formă cilindrică, atunci prin electroforeză se produce nu numai deplasarea lor ci şi orientarea lor între electrozi.

Pentru calculul vitezei particulelor în electroforeză se porneşte de la ideea că acest proces este invers electroosmozei. În ambele cazuri mişcarea relativă a fazei solide în raport cu suprafaţa radială este controlată de forţele aplicate stratului dublu electric. Viteza de deplasare a particulelor sferice cu rază r şi sarcină σ_d, la intensitatea cîmpului electric de 1 V/cm se va calcula în felul următor. Dacă particula este o sferă cu raza r şi sarcina σ_d, viteza va fi la intensitatea cîmpului de 1 V/cm:

$$U = \frac{\sigma_d}{6\pi\eta r}\,\frac{\text{cm/s}}{1\text{V/cm}} \qquad \text{(V.11,15)}$$

Ţinînd seama şi în acest caz că particula sferică se comportă ca un condensator cu capacitatea:

$$C = \sigma_d/\zeta \text{ şi că } C = r\varepsilon$$

[83] H. R. Kruyt, „Colloid Science", vol. I, Elsevier Print. Comp., N.Y., 1952.

ε fiind constanta dielectrică a mediului, se obține pentru sarcina efectivă $\sigma_d = \zeta \varepsilon r$, pe care introducînd-o în ecuație pentru viteză :

$$U = \frac{\zeta \varepsilon}{6\pi\eta} \qquad \text{(V.11,16)}$$

sau pentru cîmp de intensitate $\boldsymbol{E}$ aplicat la electrozi așezați la distanța l :

$$U = \frac{\zeta \varepsilon \boldsymbol{E}}{6\pi\eta l} \qquad \text{(V.11,17)}$$

Particularitatea ecuației electroforezei constă în faptul că ea nu conține valoarea dimensiunii particulei, adică viteza de deplasare a particulelor spre electrod nu depinde de mărimea lor.

Se cunosc mai multe metode experimentale pentru determinarea vitezei electroforetice. Dintre acestea menționăm : 1) metoda lui Hittorf de determinare a numerelor de transport ; 2) metoda deplasării suprafeței de separare dintre două faze ; 3) metoda lui Tiselius care este o perfecționare a metodei 2 ; 4) metoda ultramicroscopului.

Tiselius [84] construind un aparat special a reușit să separe prin electroforeză amestecurile naturale de albumină în fracțiuni și să efectueze analiza acestor amestecuri, fapt de o foarte mare importanță pentru studiul preparatelor biologice.

Electroforeza se aplică practic la separarea fazelor disperse din suspensii, emulsii sau soluții coloidale. Astfel enumerăm : separarea cauciucului, acoperirea metalelor cu cauciuc, vopsirea electroforetică a metalelor, purificarea argilei și caolinului, separarea proteinelor, purificarea gazelor etc.

11.4. *Efectul Dorn.* Fenomenul prin care potențialul zeta influențează viteza de sedimentare a particulelor a fost studiat de Dorn și de aceea îi poartă numele. Acest fenomen (inversul electroforezei) are loc atunci cînd particule mici suspendate într-un lichid sînt forțate să se miște fie datorită unui cîmp gravitațional, fie datorită unui cîmp ultrasonic, fie datorită unui cîmp centrifugal. În felul acesta ia naștere un cîmp electric în direcția de mișcare și se poate măsura o diferență de potențial între doi electrozi introduși în lichid. Această diferență de potențial se numește potențial de sedimentare sau potențialul particulelor ce cad φ_s. Valoarea sa este dată de relația :

$$\varphi_s = \frac{\varepsilon\zeta}{3\eta\varkappa} r^3(\delta - \delta')cg \qquad \text{(V.11,18)}$$

unde r este raza particulei ce se depune, c concentrația particulelor, δ densitatea particulei, δ' densitatea lichidului, ε constanta dielectrică a mediului, η viscozitatea, $\varkappa$ conductivitatea specifică, iar g constanta gravitațională.

Efectul Dorn este foarte greu de realizat experimental. Se vede că potențialul de sedimentare este direct proporțional cu potențialul zeta, ceea ce înseamnă că așa după cum acest potențial micșorează (la pereții capilarelor) viteza lichidului care curge, va micșora și viteza de sedimentare a particulelor.

---

[84] A. Tiselius, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 524 (1937) ; *Koll. Z.*, 85, 129 (1938).

Partea a II-a

CINETICA ELECTROCHIMICĂ

Capitolul VI

FENOMENE DE TRANSPORT ÎN ELECTROLIȚI

1. GENERALITĂȚI

Sub denumirea de fenomene de transport se înțeleg acele procese care includ transferul de moment, energie sau masă între diferitele zone ale unui sistem material neomogen, care în mod obișnuit formează o fază materială neuniformă în proprietățile sale.

Transferul de moment are loc în procesul de curgere vîscoasă între zone ale unui sistem material care conține particule cu impulsuri diferite.

Transferul de energie are loc (în cazul conducției termice) între locuri cu energie termică diferită; masa este transferată prin difuzia între două zone ale fazei ce au potențiale chimice diferite (adică, concentrații diferite). Masa mai poate fi transferată și prin conducție electrică între locuri ce au potențiale electrice diferite.

La lichide obișnuite, în condiții apropiate de starea de echilibru, viteza proceselor de transport este proporțională cu gradientul impulsului, temperaturii, potențialului chimic și potențialului electric.

Factorii de proporționalitate corespunzători sînt: coeficientul de viscozitate; coeficientul de transfer termic; coeficientul de difuzie (constanta de difuzie); coeficientul de conducție electrică (conductivitatea electrică).

Fenomenele de transport au loc în orice stare a materiei (solidă, lichidă sau gazoasă), dar viteza de transport este mare, mai ales în starea fluidă (lichide și gaze).

În electrochimie, procesele de transport sînt esențiale deoarece transportul de masă și sarcină însoțesc orice fenomen electrochimic. În consecință, o cunoaștere generală a relației între diferitele forme ale transportului este absolut indispensabilă pentru înțelegerea proceselor electrochimice.

Pentru electrochimie, cele mai importante procese de transport sînt: a) curgerea vîscoasă; b) difuzia; c) conducția electrică. În consecință, ele vor face obiectul acestui capitol.

2. VISCOZITATEA

Viscozitatea sau frecarea internă poate fi definită ca o rezistență la curgere (cauzată de forțe externe) în gaze, lichide și solide.

Măsura cantitativă a vîscozității în procesul de curgere laminară este forța (de forfecare) care produce deplasarea relativă, cu o viteză de 1 $cm \cdot s^{-1}$ a două straturi cu suprafața de 1 cm^2, așezate la o distanță de un centimetru unul față de altul în masa lichidului.

Deoarece la suprafața solidelor umectabile există întotdeauna un strat aderent și imobil de lichid sau gaz, viscozitatea joacă un rol important în deplasarea relativă a lichidelor și gazelor față de corpurile solide.

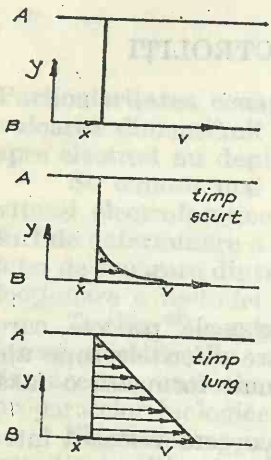


Fig. VI.1. — Curgerea vîscoasă. Dezvoltarea profilelor de viteză staționară și laminară într-un lichid.

O imagine simplă a fenomenului de curgere vîscoasă este arătată în figura VI.1 [1]. Așa cum se observă din figură, dacă într-un lichid se consideră două plane A și B și dacă planul B se mișcă cu viteza v, atunci odată cu B se va mișca și lichidul. Ca rezultat al forțelor de adeziune ce acționează între B și stratul de lichid, planul B va transporta cu sine stratul de lichid adiacent (în figură, localizat în poziția $y = 0$).

Ca urmare, stratul de lichid va dobîndi un impuls de mărime mv, în care m este masa lichidului. Acest impuls este transferat parțial altor straturi paralele din lichid, care și ele se vor mișca în direcția v, dar cu viteză din ce în ce mai mică, pe măsură ce distanța față de poziția $y = 0$ crește.

În stare tranzitorie, distribuția vitezei variază cu timpul $v_x = v_x(y, t)$ (vezi etapa II din figura VI. 1), dar pentru curgerea laminară se atinge rapid starea staționară atunci cînd viteza lichidului depinde numai de poziția față de coordonata y și este independentă de timp (vezi etapa III din figura VI. 1).

Deoarece straturile de lichid transportă impuls (și deci energie cinetică), în mod continuu de la un strat la altul, mișcarea straturilor vecine de lichid cu viteze diferite, consumă energie și, în consecință, păstrarea momentelor necesită lucru extern și forță. După atingerea stării staționare în curgerea laminară, lucrul forței exterioare, necesar pentru a depăși viscozitatea, se va transforma în energie termică.

În acord cu legea lui Newton pentru viscozitate, forța $f_{x,y}$ necesară pentru a deplasa două straturi de lichid cu suprafața egală cu unitatea, așezate la distanța dy unul față de altul, în direcția x, cu viteza relativă dv_x este proporțională cu valoarea negativă a gradientului de viteză în acel loc:

$$f_{x,y} = -\eta \frac{dv_x}{dy} \qquad \text{(VI.2,1)}$$

în care η ($g \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$) este coeficientul de viscozitate a fluidului sau, mai simplu, viscozitatea. Valoarea reciprocă a viscozității este fluiditatea $\varphi = 1/\eta$. Pentru lichide cu structură simplă (nu macromoleculară), ca și pentru gaze, η este independentă față de gradientul de viteză. Această comportare este caracteristică lichidelor newtoniene.

[1] T. Erdey Gruz, „Transport Phenomena in Aqueous Solutions", cap. 2, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1974.

În cazul lichidelor nenewtoniene (macromolecule și soluțiile lor), fluxul impulsului care determină curgerea lichidului nu este proporțional cu gradientul de viteză, adică viscozitatea nu este constantă, ci se modifică odată cu gradientul de viteză sau forța $f_{x,y}$.

În afară de mișcarea termică, viscozitatea mai depinde și de poziția mutuală, mărimea și forma moleculelor de lichid, ca și de forțele de interacție dintre ele.

Forța $f_{x,y}$ este fluxul vîscos al impulsului direcției x în direcția y. Direcția fluxului vîscos al impulsului coincide cu direcția negativă a gradientului de viteză, adică impulsul curge din locul cu viteză mai mare spre locul cu viteză mai mică. Deci, gradientul de viteză este forța motoare pentru transportul impulsului.

Așa cum s-a constatat experimental, viscozitatea descrește odată cu creșterea temperaturii, această dependență fiind exprimată de o ecuație de tip Arrhenius :

$$\eta = A \exp[E_{visc}/RT] \qquad \text{(VI.2,2)}$$

în care A este o constantă independentă de temperatură, iar E_{visc} este energia de activare a curgerii vîscoase. E_{visc} este energia necesară pentru slăbirea locală a lichidului și are ca rezultat formarea unui gol în vecinătatea unei molecule date. În felul acesta, molecula se poate deplasa în gol. E_{visc} include și energia necesară pentru transportul moleculei în gol. Energia de activare depinde de presiune și temperatură.

Regula lui Batschinski [2] descrie corelația între viscozitate și volumul molar V al lichidelor, în acord cu datele experimentale :

$$\eta = k/(V - V_s) \qquad \text{(VI.2,3)}$$

în care k este o constantă ce depinde de forțele ce acționează între molecule, iar V_s volumul molar al substanței în stare solidă la punctul de topire. V_s este deci cel mai mic volum la care poate fi comprimat un lichid. Diferența $V - V_s$ este volumul liber în lichid care face posibilă deplasarea moleculelor. Volumul liber este proporțional cu numărul golurilor din lichid și invers proporțional cu viscozitatea.

Se observă că fenomenul de curgere vîscoasă constă dintr-o etapă în care se formează un gol, care este urmată de etapa de trecere a moleculei în gol. Astfel devin importante pentru explicarea viscozității teoriile cu privire la formarea golurilor și a tranziției moleculei în gol. Energia de activare a curgerii vîscoase constă, așa cum am arătat mai înainte, din energia de activare a formării golurilor și energia de activare pentru procesul de tranziție a moleculei în gol.

În conformitate cu aceste teorii [3-6], ecuația pentru viscozitate are următoarea formă :

$$\eta = \frac{N}{V}(2\pi m k T)^{1/2} v_e^{1/2} \exp\left[\frac{E_0}{kT}\right] \qquad \text{(VI.2,4)}$$

în care m este masa lichidului, v_e volumul liber din lichid, iar E_0 energia de activare a curgerii vîscoase. Celelalte mărimi au semnificația cunoscută.

---

[2] A. J. Batschinski, *Z. phys. Chem.*, **84**, 643 (1913).
[3] H. Eyring, J. Hirschfelder, *J. Phys. Chem.*, **41**, 249 (1937).
[4] E. R. Powell, W. E. Roseveare, H. Eyring, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 430 (1941).
[5] J. Hirschfelder, *J. Chem. Educ.*, **16**, 450 (1940).
[6] S. G. Brush, *Chem. Rev.*, **62**, 513 (1962).

Biblioteca Inst. Politehnic
– IAȘI –

2.1. *Viscozitatea soluțiilor de electroliți.* Viscozitatea apei este modificată prin dizolvarea electroliților, de obicei, mărind-o sau micșorînd-o, după proprietățile ionilor, în special prin mărimea și prin sarcina pe care le au.

În cele mai multe soluții electrolitice diluate, viscozitatea crește odată cu creșterea concentrației. Pe baza a numeroase investigații, Jones și Dole [7] au elaborat o relație empirică care arată dependența dintre viscozitatea relativă a soluției η_r și concentrația electrolitului C, la temperatură constantă. Viscozitatea relativă reprezintă raportul : $\eta_r = \eta/\eta_0$, în care η este viscozitatea soluției de electrolit, iar η_0 viscozitatea solventului.

Ecuația Jones-Dole are forma :

$$\eta_r = 1 + A\sqrt{C} + BC \qquad \text{(VI.2,5)}$$

în care A și B sînt constante empirice, independente de concentrație. Constanta A este întotdeauna pozitivă și depinde de interacțiile dintre ionii electrolitului, iar constanta B poate fi atît pozitivă cît și negativă, depinzînd de natura solventului și solutului și de interacțiile dintre aceștia.

Ecuația (VI.2,5) este valabilă pentru concentrații pînă la 0,8 mol/l. Incluzînd un termen suplimentar, ea poate fi extinsă pînă la concentrații mai mari :

$$\eta_r = 1 + A\sqrt{C} + BC + DC^2 \qquad \text{(VI.2,6)}$$

S-a constatat că electroliții alterează nu numai viscozitatea (dinamică η), ci și viscozitatea de volum (η'), care se observă atunci cînd compresia sau dilatarea unui lichid este atît de rapidă încît rearanjarea echilibrului termodinamic deranjat persistă un timp mai îndelungat decît procesele de modificare a volumului.

Ținînd seama de coeficienții ecuației empirice (VI. 2,5) sau (VI.2,6) Kaminsky [8], Stokes și Milles [9] au arătat că viscozitatea soluțiilor de electrolit implică încă alți patru componenți în afară de viscozitatea solventului, după cum urmează :

a) creșterea viscozității ca urmare a mărimii și formei ionilor (aceasta corespunzînd efectului Einstein (η_E) : $\eta/\eta_0 = \eta_r = 1 + 2{,}5\,\Phi$, care arată că viscozitatea relativă crește liniar cu fracțiunea Φ a volumului ocupat de particulele suspendate într-un mediu continuu [10]. Acest efect va fi întotdeauna pozitiv și cu atît mai mare, cu cît va fi mai mare mărimea ionului ;

b) creșterea viscozității datorită orientării moleculelor polare ale solventului în cîmpul electric al ionilor ;

c) creșterea viscozității datorită componentei structurale ce corespunde descompunerii structurale a solventului sub acțiunea electrolitului ;

d) creșterea viscozității datorită interacțiilor dintre ioni.

---

[7] G. Jones, M. Dole, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 2950 (1929).
[8] Kaminsky, *Z. Elektrochem.*, 64, 867 (1960).
[9] R. H. Stokes, R. Milles, „Viscosity of Electrolites and Related Properties", Oxford, 1965.
[10] A. Einstein, *Ann. Phys.*, 19, 289 (1906) ; 34, 591 (1911).

Difuzia reprezintă transportul substanţelor chimice într-o fază materială alcătuită din doi sau mai mulţi componenţi dintr-o zonă în care concentraţia lor este mai ridicată, într-o zonă în care concentraţia lor este mai scăzută. Forţa motoare a difuziei este diferenţa în potenţial chimic a substanţelor ce difuzează, care are acelaşi semn ca şi diferenţele în concentraţie la temperatură uniformă şi constantă în tot sistemul. Adică, dacă se transportă un mol dintr-o substanţă de concentraţie iniţială C_I din punctul x_I la punctul x_F şi concentraţie finală C_F, variaţia de potenţial chimic va fi :

$$\Delta\mu = \mu_F - \mu_I = RT \ln(c_F/c_I) \qquad \text{(VI.3,1)}$$

Dar cum variaţia în potenţial chimic reprezintă lucrul (L) efectuat pentru transportul speciilor,

$$L = -F_D(x_i - x_F) \qquad \text{(VI.3,2)}$$

vom avea :

$$-F_D\Delta x = \Delta\mu \qquad \text{(VI.3,3)}$$

sau

$$F_D = -\Delta\mu/\Delta x = -\mathrm{d}\mu_i/\mathrm{d}x \qquad \text{(VI.3,4)}$$

de unde se vede că gradientul de potenţial chimic este forţa difuzională F_D, care produce un flux difuzional.

Prin flux se înţelege cantitatea de substanţă transportată printr-un plan de tranzit, de suprafaţă 1 cm^2, timp de o secundă.

3.1. *Relaţiile fenomenologice fundamentale ale difuziei.* Pentru a descrie transportul de masă datorat difuziei, se porneşte de la enunţarea legilor fundamentale ale proceselor de transport, în conformitate cu care fluxul în direcţia dată este, în anumite limite, proporţional cu forţa motoare (forţa difuzională).

3.1.1. *Legea I a lui Fick.* Relaţia dintre forţa difuzională F_D şi flux (J) este reprezentată de o serie de puteri [11] :

$$J = a + bF_D + cF_D^2 + dF_D^3 \qquad \text{(VI.3,5)}$$

în care a, b, c şi d sînt constante.

Cînd F_D este mai mică decît unitatea, termenii ce conţin această mărime pot fi neglijaţi. Astfel, ecuaţia (VI. 3,5) devine :

$$J = a + bF_D \qquad \text{(VI.3,6)}$$

În ecuaţia (VI.3,6) o constantă a trebuie să fie egală cu zero, deoarece nu poate exista flux fără forţă. Aşadar, ecuaţia (VI.3,5) poate fi scrisă în final sub forma simplă :

$$J = bF_D$$

din care se observă că fluxul depinde liniar de forţă.

În cazul că $F_D = 0$, se stabileşte starea de echilibru. Dacă concentraţia speciilor ce difuzează prin planul de tranzit pentru care se calculează fluxul este C_i moli pe unitatea de volum, forţa de difuzie la acest

[11] J. O'M. Bockris, K. E. Reddy, „Modern Electrochemistry", vol. 1, cap. III, Plenum Press, N. Y., 1970.

plan va fi :

$$F_D = -C_i \frac{\mathrm{d}\mu_i}{\mathrm{d}x}$$

Astfel, pentru fluxul J_i se va putea scrie relația :

$$J_i = -bC_i \frac{\mathrm{d}\mu_i}{\mathrm{d}x} \qquad \text{(VI.3,7)}$$

Ținînd seama de expresia pentru potențialul chimic, ecuația (VI. 3,7) devine :

$$J_i = -bC_i \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\mu_i^0 + RT \ln C_i) = \qquad \text{(VI.3,8)}$$

$$= -bC_i \frac{RT}{C_i} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} C_i \qquad \text{(VI.3,9)}$$

sau

$$J_i = -bC_i \frac{RT}{C_i} \frac{\mathrm{d}C_i}{\mathrm{d}x} = -bRT \frac{\mathrm{d}C_i}{\mathrm{d}x} \qquad \text{(VI.3,10)}$$

Ecuația (VI.3,10) arată că fluxul difuziei staționare este proporțional cu gradientul concentrației. Această proporționalitate a fost determinată empiric încă din 1855 de către Fick [12]. Din acest motiv, ecuația (VI.3,10) poartă denumirea de legea I a lui Fick. Dacă mărimea bRT se notează cu D, această mărime numindu-se coeficient (constantă) de difuzie, ecuația (VI.3,10) devine :

$$J = -D\left(\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x}\right) \qquad \text{(VI.3,11)}$$

Referitor la legea I a lui Fick, trebuie să se menționeze că fluxul se exprimă în moli de substanță ce difuzează printr-o suprafață de un cm², timp de o secundă, adică moli pe cm² pe secundă. De aceea, coeficientul de difuzie D din ecuația I a lui Fick are dimensiunea de $\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$.

În realitate, coeficientul de difuzie nu este o constantă, deoarece este o mărime dependentă de concentrație.

3.1.2. *Legea a doua a lui Fick.* Atunci cînd într-un sistem în echilibru se produce instantaneu un gradient de concentrație, procesul de difuzie începe și el instantaneu, iar starea staționară se stabilește numai după o anumită perioadă de timp. În perioada de timp dintre inițierea difuziei și stabilirea stării staționare, se stabilește un proces de difuzie nestaționară în care are loc variația în timp și spațiu a speciilor ce difuzează.

Difuzia nestaționară se poate calcula rezolvînd ecuația a doua a lui Fick pentru diverse condiții inițiale și limită. În continuare, vom prezenta deducerea elementară a acestei ecuații.

Fie un paralelipiped de suprafață unitate și dimensiune $\mathrm{d}x$ (vezi figura VI.2). Dacă C este concentrația ionilor ce intră prin planul S, atunci : $C + \frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x$, reprezintă concentrația ionilor ce ies prin fața D.

[12] A. E. Fick, *Ann. Phys. Lpz.*, **170**, 59 (1855).

Fluxul de ioni ce trece prin cele două feţe este exprimat de ecuaţia I a lui Fick. Astfel, pentru planul S vom avea :

$$J_S = -D\frac{dC}{dx} \qquad \text{(VI.3,12)}$$

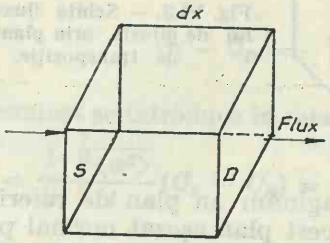


Fig. VI.2. — Schiţa fluxului de difuzie printr-un paralelipiped de suprafaţă unitate şi dimensiune dx.

iar pentru planul D :

$$J_D = -D\frac{d}{dx}\left(C + \frac{dC}{dx}dx\right) \qquad \text{(VI.3,13)}$$

sau

$$J_D = -D\frac{dC}{dx} - D\frac{d^2C}{dx^2}dx \qquad \text{(VI.3,14)}$$

Fluxul net de ioni ce părăseşte paralelipipedul va fi dat de diferenţa $J_S - J_D$, adică :

$$J_S - J_D = D\frac{d^2C}{dx^2}dx \qquad \text{(VI.3,15)}$$

iar fluxul net de ioni pe unitatea de volum şi unitatea de timp este :

$$D\frac{d^2C}{dx^2} \qquad \text{(VI.3,16)}$$

Acest flux net pe unitatea de volum şi timp este gîndit pentru variaţia concentraţiei cu timpul dC/dt. Se obţine astfel o diferenţială parţială deoarece concentraţia depinde de timp şi distanţă, adică :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad \text{(VI.3,17)}$$

Ecuaţia (VI.3,17) exprimă legea a doua a lui Fick, ea fiind relaţia de bază pentru tratarea tuturor problemelor de difuzie nestaţionară în electrochimie.

3.2. *Teoria cinetico-moleculară a difuziei în soluţii de electrolit.* Tratarea fenomenului de difuzie expusă în paragraful precedent este de natură fenomenologică şi, în consecinţă, ea nu permite o înţelegere teoretică aprofundată a dependenţei coeficientului de difuzie de factori ca temperatura şi natura ionului. Această cunoaştere poate fi obţinută numai pe baza unei analize cinetico-moleculare, aşa cum se va arăta în continuare.

3.2.1. *Mişcarea browniană a ionilor şi difuzia. Ecuaţia Einstein-Smoluchowsky* [13,14]. Se consideră o soluţie de electrolit în care concentraţia speciilor ionice este constantă în planul yz, dar variază în planul x. Pentru

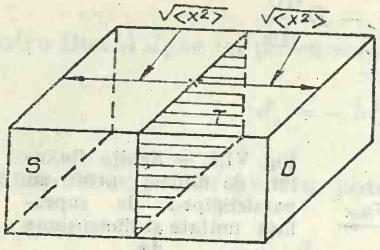


Fig. VI.3. — Schiţa fluxului de difuzie prin planul de transpoziţie.

a analiza difuzia ionilor, să ne imaginăm un plan de referinţă a cărui suprafaţă este egală cu unitatea. Acest plan aşezat normal pe direcţia x se notează cu T şi poartă denumirea de plan de tranzit (vezi figura VI.3). Prin planul T vor trece ionii atît de la dreapta la stînga — cît şi de la stînga la dreapta. Dacă la distanţa $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$ faţă de planul T sînt aşezate paralel, la dreapta şi la stînga sa, planele D şi respectiv S (vezi figura VI.3), atunci această regiune este împărţită în două compartimente în care concentraţia ionilor este diferită. Astfel, pentru compartimentul din dreapta concentraţia este C_D, iar pentru cel din stînga C_S. Ţinînd seama de mişcarea browniană, ionii parcurg în timpul t o distanţă medie $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$ (sau $\langle x^2 \rangle$=pătratul distanţei medii). Astfel, prin planul de tranzit T vor trece în timpul t toţi ionii cuprinşi între planele T şi S. Numărul de moli de ioni cuprinşi în acest compartiment este egal cu volumul $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$ înmulţit cu concentraţia ionilor C_S. Deoarece ionii se deplasează haotic, mişcarea de la stînga la dreapta este tot aşa de posibilă ca şi cea de la drepta la stînga, deci numai jumătate din ioni trec prin planul T dintr-un compartiment în celălalt. Astfel, în timpul t, numărul de moli de ioni ce vor traversa planul T va fi dat de mărimea : $\frac{1}{2}\sqrt{\langle x^2 \rangle}\, C_S$ sau, pe timp de o secundă : $\frac{1}{2}\frac{\sqrt{\langle x^2 \rangle}}{t} C_S$. La fel se poate scrie şi pentru ionii de la dreapta la stînga : $\frac{1}{2}\frac{\sqrt{\langle x^2 \rangle}}{t} C_D$. Astfel se poate scrie că fluxul de ioni J va fi :

$$J = \frac{1}{2}\frac{\sqrt{\langle x^2 \rangle}}{t}(C_S - C_D) \qquad \text{(VI.3,18)}$$

Ecuaţia arată că pentru ca difuzia să poată avea loc, este necesară numai o diferenţă în număr de particule în cele două compartimente. De asemenea, din ecuaţie se observă că nu apare nici un fel de forţă difuzivă. Se poate trage concluzia că gradientul de potenţial chimic este numai formal echivalent cu o forţă în tratarea macroscopică a difuziei, dar de fapt el este o pseudoforţă, ca şi, de exemplu, forţele centrifugale. Gradientul de potenţial chimic nu acţionează asupra ionilor individuali, deosebindu-se prin aceasta fundamental de forţele coulombiene.

[13] M. Smoluchowski, *Ann. Phys. (Paris)*; 25, 205 (1908).

[14] A. Einstein, *Z. Elektrochem.*, 154, 235 (1908); „Investigations on the Theory of Brownian Movement", Methuen & Co. Ltd., London, 1926.

Scriind pentru gradientul de concentrație ecuația corespunzătoare situației în elementul de volum prezentat în figura VI.3, în continuare se poate scrie gradientul de concentrație :

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C_D - C_S}{\sqrt{\langle x^2 \rangle}} = -\frac{C_S - C_D}{\sqrt{\langle x^2 \rangle}} \qquad \text{(VI.3,19)}$$

sau

$$C_S - C_D = -\sqrt{\langle x^2 \rangle}\frac{dC}{dx} \qquad \text{(VI.3,20)}$$

Acest rezultat se introduce în relația asupra fluxului :

$$J = \frac{1}{2}\frac{\sqrt{\langle x^2 \rangle}}{t}(C_S - C_D) = \frac{1}{2}\frac{\sqrt{\langle x^2 \rangle}}{t}\left(-\sqrt{\langle x^2 \rangle}\frac{dC}{dx}\right) \qquad \text{(VI.3,21)}$$

sau

$$J = -\frac{1}{2}\frac{\langle x^2 \rangle}{t}\frac{dC}{dx} \qquad \text{(VI.3,22)}$$

Scriind fluxul de difuzie în conformitate cu legea fundamentală macroscopică Fick :

$$J = -D\frac{dC}{dx}$$

se poate deduce :

$$D = \frac{1}{2}\frac{\langle x^2 \rangle}{t} = \frac{\langle x^2 \rangle}{2t} \qquad \text{(VI.3,23)}$$

sau

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \qquad \text{(VI.3,24)}$$

Această ecuație, care poartă denumirea de ecuația Einstein-Smoluchowsky, reprezintă o punte între interpretarea microscopică a mișcării browniene a ionilor și coeficientul D (constanta de difuzie) din legea macroscopică a lui Fick.

Caracteristic pentru mișcarea browniană din ecuația Einstein-Smoluchowsky este apariția pătratului deplasării medii $\langle x^2 \rangle$ exprimată în cm^2. Deoarece această deplasare (pătratul deplasării medii) este proporțională cu timpul în secunde, constanta de difuzie D în ecuația Einstein-Smoluchowsky trebuie să aibă dimensiunile $cm^2 \cdot s^{-1}$.

3.2.2. *Determinarea coeficientului de difuzie pe baza teoriei cinetico-moleculare* [15, 16]. Din teoria cinetico-moleculară a materiei se știe că pătratul distanței medii $\langle x^2 \rangle$ străbătută de un ion depinde de numărul N de salturi ale ionului și de distanța medie a saltului (l) :

$$\langle x^2 \rangle = Nl^2 \qquad \text{(VI.3,25)}$$

Pe de altă parte, legea Einstein-Smoluchowsky arată că :

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \qquad \text{(VI.3,26)}$$

---

[15] S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, „The Theory of Rate Processes", N. Y., 1941 ; J. F. Kincaid, H. Eyring, A. E. Stearn, *Chem. Rev.*, 28, 301 (1941).

[16] R. M. Mozo, „Statistical Mechanical Theories of Transport Processes", London, 1977.

Combinînd cele două ecuații, obținem :

$$Nl^2 = 2Dt \qquad \text{(VI.3,27)}$$

care arată relația între numărul de salturi și timp. Dacă se consideră un singur salt, adică $N = 1$, ecuația se reduce la :

$$D = \frac{1}{2}\frac{l^2}{\tau} \qquad \text{(VI.3,28)}$$

unde τ este timpul mediu pentru a efectua saltul mediu l. Acest timp mediu de salt este numărul de secunde pe salt și deci $1/\tau$ reprezintă frecvența saltului sau numărul de salturi pe secundă. Punînd $\vec{k} = 1/\tau$, se poate scrie ecuația pentru D în forma :

$$D = \frac{1}{2} l^2 \vec{k} \qquad \text{(VI.3,29)}$$

În continuare se vor examina factorii care controlează mărimile l și k. Distanța l a saltului depinde de structura lichidului, de aranjamentul ionilor și moleculelor la un moment dat. Acest aranjament este local în extindere, tranzitoriu în timp și mobil în spațiu. În mișcarea de zig-zag a ionilor, aceștia au de făcut un salt dintr-o poziție a lichidului cu anumită structură în altă poziție. Procesul de salt este arătat simbolic astfel :

$$\boxed{\text{ion}} + \boxed{\text{gol}} \rightarrow \boxed{\text{gol}} + \boxed{\text{ion}}$$

din care se observă că golul poate primi un ion. Deci distanța l este distanță medie dintre poziții și valoarea sa numerică depinde de detaliile asupra structurii lichidului.

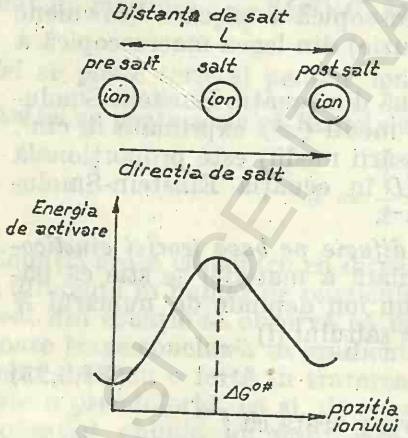


Fig. VI.4. — Difuzia ca proces activat în acord cu modelul Eyring.

Difuzia este un proces ce decurge cu viteză finită. De aceea, ca și în cazul reacțiilor chimice, procesului de difuzie i se poate aplica teoria lui Eyring a vitezelor absolute de reacție. Saltul unui ion din poziția de presalt în poziția de postsalt se poate reprezenta așa cum se observă în figura VI.4.

În acord cu figura, sistemul trebuie să treacă peste bariera de energie pentru ca difuzia să aibă loc. În conformitate cu teoria lui Eyring, a cineticii difuziei, numărul de cîte ori are loc acest proces pe secundă (frecvența de salt) este dat de relația :

$$\vec{k} = \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{\Delta G^{0\#}}{RT}\right] \qquad \text{(VI.3,30)}$$

Pentru a obține coeficientul de difuzie funcție de mărimile atomice, trebuie să se înlocuiască expresia pentru frecvența de salt $\vec{k}$ în expre-

sia pentru coeficientul de difuzie :

$$D = \frac{1}{2} l^2 \vec{k} \qquad \text{(VI.3,31)}$$

$$D = \frac{1}{2} l^2 \frac{kT}{h} e^{\frac{-\Delta G^{0*}}{RT}} \qquad \text{(VI.3,32)}$$

Coeficientul 1/2 intră în calcul deoarece se consideră în ecuația Einstein-Smoluchowsky o deplasare unidimensională. În realitate, ionii saltă în mai multe direcții, astfel că acest coeficient poate fi considerat a fi egal cu unitatea. Se poate scrie:

$$D \simeq l^2 \vec{k}$$

sau

$$D \simeq l^2 \frac{kT}{h} e^{\frac{-\Delta G^{0*}}{RT}} \qquad \text{(VI.3,33)}$$

Ecuația (VI.3,33) este expresia finală pentru constanta de difuzie obținută pe baza teoriei vitezelor absolute de reacție.

4. TRANSPORTUL IONILOR SUB INFLUENȚA CÎMPULUI ELECTRIC

Conducția electrică în soluțiile de electrolit. Definiții și mărimi fundamentale. Dacă între doi electrozi introduși într-o soluție de electrolit se aplică o diferență de potențial electric de la o sursă exterioară, va avea loc o deplasare a ionilor sub acțiunea cîmpului electric aplicat. Această deplasare poartă denumirea de conducție electrică a electroliților.

În lipsa cîmpului electric, ionii sînt într-o continuă mișcare de tip brownian, care din punct de vedere fenomenologic poate fi neglijată, deoarece ea nu contribuie la un transport net de materie (atîta timp cît nu există diferențe de concentrație în soluție).

Sub influența cîmpului electric, ionii sînt supuși acțiunii unei forțe ce îi îndreaptă spre electrozi și anume, fiecare tip de ion spre electrodul de semn contrar. Această forță de direcție este egală cu sarcina ionului (z_i, e_0) înmulțită cu cîmpul în punctul în care este situat ionul. Deci, forța motrice a cîmpului electric produce ionilor unei specii anumite, o componentă de viteză în direcția gradientului de potențial. Cu alte cuvinte, prin aplicarea unei diferențe de potențial între doi electrozi, apare un flux sau un curent de ioni. Acest flux de ioni, de un anumit semn, este denumit migrarea sau conducția electrică a ionilor în cîmp electric.

Relația dintre fluxul ionilor în stare staționară (J) și cîmpul electric $\boldsymbol{E}$ va fi reprezentată de ecuația :

$$J = B \cdot \boldsymbol{E} \qquad \text{(VI.4,1)}$$

Cantitatea J reprezintă fluxul de ioni ce intersectează suprafața unitate, pe suprafață. Dacă J se înmulțește cu sarcina zF, caracteristică pentru un mol de ioni, se obține densitatea de curent sau fluxul de sarcină (cantitatea de sarcină ce trece prin unitatea de suprafață într-o secundă) :

$$i = JzF = zFB\boldsymbol{E} \qquad \text{(VI.4,2)}$$

Mărimea fenomenologică, zFB, care conține trei mărimi constante, poate fi exprimată sub forma unei singure constante ($\sigma = zFB$), care este cunoscută sub denumirea de conductivitate specifică. Înlocuind pe σ în ecuația (VI.4,2) relația dintre densitatea de curent i și cîmpul electric $\boldsymbol{E}$ devine :

$$i = \sigma \boldsymbol{E}$$

sau

$$\boldsymbol{E} = (1/\sigma)\, i \qquad \text{(VI.4,3)}$$

Dacă cîmpul electric este corelat cu diferența de potențial $\Delta\varphi$, prin ecuația

$$\boldsymbol{E} = \Delta\varphi/l \qquad \text{(VI.4,4)}$$

în care l este distanța în electrolit, iar curentul total I este dat de produsul densității de curent cu aria A,

$$I = iA \qquad \text{(VI.4,5)}$$

făcîndu-se înlocuirile în ecuația (VI.4,3), se obține :

$$\frac{\Delta\varphi}{l} = \frac{1}{\sigma}\frac{I}{A}$$

sau

$$\Delta\varphi = (l/\sigma A)I \qquad \text{(VI.4,6)}$$

4.1. *Conductivitatea electrică a electroliților.* Se știe că rezistența electrică R a unui corp conductor depinde de natura conductorului, de dimensiunile sale, așa cum este exprimat de cunoscuta relație :

$$R = \rho(l/A) \qquad \text{(VI.4,7)}$$

în care ρ este rezistivitatea, l lungimea conductorului, iar A este aria secțiunii transversale a acestuia. Mărimea $1/\rho = \sigma$ este conductanța specifică sau conductivitatea, iar mărimea $1/R = G$ se numește conductanță. Conductanța se măsoară în siemensi ($1\ \mathrm{S} = 1\ \Omega^{-1}$), iar conductivitatea în $\Omega^{-1}\cdot\mathrm{cm}^{-1}$ sau $\Omega^{-1}\cdot\mathrm{m}^{-1}$, în unități SI. Uneori, mărimea $\Omega^{-1}\cdot\mathrm{cm}^{-1}$ se notează mho (ohm reciproc).

În tabelul VI.1 sînt prezentate, pentru comparație, conductivitățile unor conductori metalici, electrolitici și izolatori.

TABELUL VI.1

Materialul	Conductivitatea $\Omega^{-1}\cdot\mathrm{cm}^{-1}$
Cupru	$5{,}8\cdot10^{5}$
NaCl topit	3,3
KCl 0,1 M	$1{,}29\cdot10^{-2}$
NaOH 0,1 M	$2{,}21\cdot10^{-2}$
CH_3COOH 0,1 M	$5{,}2\cdot10^{-4}$
H_2O	$4{,}0\cdot10^{-8}$
Sulf	$2{,}5\cdot10^{-16}$

Conductivitatea poate fi exprimată funcție de rezistență astfel :

$$\sigma = \frac{1}{R}\frac{l}{A} \qquad \text{(VI.4,8)}$$

unde $l = 1$ cm și $A = 1$ cm^2. Cu alte cuvinte, în cazul conductorilor electrolitici, conductivitatea specifică este conductanța $G = 1/R$ a unui cub de soluție electrolitică de dimensiunea unui cm^3. Dacă se consideră că $R = E/I$ (legea lui Ohm), atunci se va putea scrie pentru conductivitatea σ relația :

$$\sigma = \frac{Il}{EA} \quad \text{sau} \quad \sigma = \frac{I/A}{E/l} \qquad \text{(VI.4,9)}$$

Dar cum $I/A = i$, iar E/l este căderea de tensiune pe unitatea de lungime sau gradientul de potențial, adică intensitatea cîmpului electric E, ecuația (VI. 4,9) poate fi scrisă sub forma :

$$\sigma = i/E \qquad \text{(VI.4,10)}$$

Conform ecuației (VI.4,10) conductivitatea poate fi definită drept curentul ce trece prin unitatea de suprafață sub unitatea de gradient de potențial.

Examinînd ecuația (VI.4,6) se observă că termenul din partea dreaptă poate fi exprimat în altă formă, dacă se ține seama de expresia conductivității din ecuația (VI.4,8) :

$$(l/\sigma_A)I = RI$$

ceea ce permite să se scrie ecuația (VI.4,6) sub forma :

$$\Delta\varphi = RI \qquad \text{(VI.4,11)}$$

Această ecuație exprimă, sub forma legii lui Ohm, dependența dintre fluxul ionic și forța motrice electrică. Se poate conchide că un conductor electrolitic se supune legii lui Ohm la intensități mici ale cîmpului electric și în cazul stării staționare, comportîndu-se ca un rezistor atunci cînd este inclus într-un circuit electric.

4.1.1. *Determinarea experimentală a conductivității electrice a soluțiilor de electrolit.* Măsurarea conductivității electrice a soluțiilor de electrolit se efectuează întotdeauna cu ajutorul unui circuit de punte Wheatstone numai în curent alternativ, deoarece circuitul de curent continuu produce electroliza soluției la electrozii de măsurare, ceea ce are drept rezultat variația concentrației electrolitului la electrozi și deci variația însăși a conductivității lor.

Pentru măsurare se folosește o celulă de conductivitate de rezistență R, care constituie unul din brațele circuitului Wheatstone, așa cum se observă în figura VI.5. În acest circuit, R_1, R_2 și R_3 sînt rezistorii standard

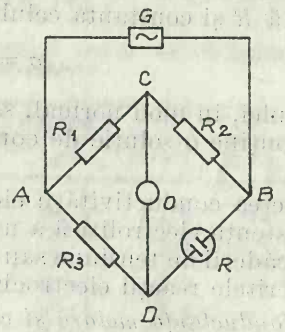


Fig. VI.5. — Schema electrică a punții pentru măsurarea conductivității electrice.

ai punții Wheastone, iar O este un instrument indicator de nul. G este generatorul de curent alternativ folosit la măsurători. R_3 este o rezistență standard variabilă, care se ajustează pînă ce instrumentul indicator de nul nu arată nici o diferență de potențial între punctele C—D. În acest fel, puntea este echilibrată și, deoarece în acest circuit rezistențele sînt corelate de expresia cunoscută :

$$R_1/R_2 = R_3/R \qquad \text{(VI.4,12)}$$

se va putea determina valoarea rezistenței celulei R cu ajutorul relației derivate din ecuația (VI.4,12) :

$$R = R_2(R_3/R_1) \qquad \text{(VI.4,13)}$$

în care R_1, R_2 și R_3 au valori cunoscute.

Deoarece puntea Wheatstone, într-un circuit de curent alternativ, trebuie să fie echilibrată atît pentru rezistență cît și pentru reactanță, este necesar ca rezistorii standard să fie neinductivi și să se introducă în paralel un condensator variabil (într-un braț al punții, pentru a echilibra capacitățile parazite).

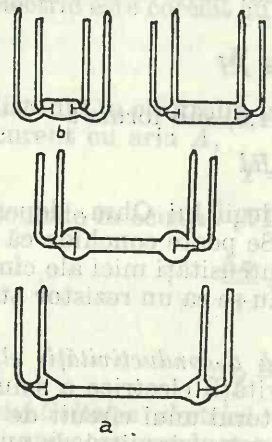


Fig. VI.6. — Tipuri de celulă pentru determinarea conductivității soluțiilor de electrolit: *a*) celulă pentru electroliți cu conductivitate ridicată; *b*) celulă pentru electroliți cu conductivitate scăzută.

Se disting două tipuri principale de celule folosite la determinarea conductivității, așa cum se observă în figura VI.6. Celula *a* este caracteristică pentru soluții de concentrație mare, iar celula *b* este caracteristică pentru soluții de concentrație scăzută.

Pentru celule de forme diferite, conductivitatea este legată de rezistența măsurată R și constanta celulei $\mathcal{C}$, prin relația :

$$\sigma = \mathcal{C}/R \qquad \text{(VI.4,14)}$$

Constanta celulei, în mod normal, se obține măsurînd rezistența electrică a celulei ce conține o soluție de conductanță specifică cunoscută (soluție standard).

Cunoașterea conductivității electroliților este utilă deoarece ea este legată de rezistența electrolitică a unei soluții. Aceasta, la rîndul său, este un indiciu al căderii de tensiune sau al pierderii de putere datorită electrolitului, în diferitele reacții electrochimice industriale.

4.1.2. *Conductanța molară și conductanța echivalentă.* La conductorii electrolitici, spre deosebire de cei metalici, conductivitatea depinde de concentrația electrolitului. Această dependență poate fi dată de expresia $\sigma = f(C)$, în care C este concentrația electrolitului. Ținînd seama de această situație, este evident că nu poate fi comparată conductivitatea a două soluții, dacă acestea nu conțin aceeași cantitate de ioni, de unde se ivește necesitatea ca pentru compararea conductivității diverselor soluții de electrolit să se facă nu numai normalizarea geometriei soluției (1 cm^3), ci și normalizarea concentrației ionilor.

În sistemul de măsurare a concentrației poate fi luată în considerare concentrația molară, care definește o cantitate nouă, conductivitatea molară:

$$\Lambda_m = \sigma V = \sigma / C \qquad \text{(VI.4,15)}$$

unde V este volumul în cm^3 ce conține un mol de electrolit, iar C concentrația solutului în moli/cm^3. Unitățile pentru conductanța molară sînt:

$$\Lambda_m = \Omega^{-1} \cdot cm^{-1} / mol \cdot cm^{-3} = \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1} \qquad \text{(VI.4,16)}$$

Conductivitate echivalentă. Se pot compara conductivitățile molare a două soluții de electrolit numai dacă ionii au aceeași încărcare electrică. Dacă de exemplu, se iau în considerare ioni cu o singură încărcare (KCl) și ioni cu încărcare dublă ($MgCl_2$), cele două soluții vor avea cantități diferite de sarcină, chiar dacă s-au dizolvat cantități egale de electrolit. Într-un asemenea caz, conductivitățile molare se pot compara numai dacă soluțiile conțin cantități echivalente de sarcină.

Aceasta se poate realiza dacă se ia un mol de sarcină în fiecare caz, adică un mol de ioni împărțit prin valența (z), ceea ce reprezintă un echivalent-gram de substanță. Astfel, conductivitatea echivalentă (Λ_e) este dată de relația:

$$\Lambda_e = \sigma / Cz \qquad \text{(VI.4,17)}$$

unde Cz este numărul de echivalenți gram/cm^3 de soluție. Dacă se ține seama de valoarea

$$\Lambda_e = \sigma / Cz \quad \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot echiv^{-1} \qquad \text{(VI.4,18)}$$

prin luarea în considerare a valenței ionului, se observă că conductivitatea echivalentă este o mărime mai completă decît conductivitatea molară.

În tabelul VI.2 sînt prezentate valorile conductivității echivalente pentru cîțiva electroliți.

TABELUL VI.2

Conductivitatea echivalentă a unor soluții apoase de electroliți la 25°C în $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot echiv^{-1}$

Conc. $echiv^{-1}$	Electrolit						
	HCl	KCl	NaCl	$AgNO_3$	$ZnSO_4$	$NiSO_4$	H Acetic
0,0005	422,7	147,8	124,5	131,4	121,4	118,7	48,63
0,001	421,4	147,0	123,7	130,5	114,5	113,1	48,63
0,005	415,8	143,6	120,7	127,2	95,5	93,2	22,80
0,01	412,0	141,3	118,5	124,8	84,9	82,7	16,20
0,02	407,2	138,2	115,8	121,4	74,2	72,3	11,57
0,05	399,1	133,4	111,1	115,2	61,2	59,2	7,34
0,10	391,3	121,0	106,7	109,1	62,6	50,8	5,20

Conductivitate echivalentă la diluție infinită. Cea mai importantă și interesantă schimbare a conductivității echivalente este aceea care se observă cînd soluția este diluată sau concentrată, alte variabile (temperatura și presiunea) fiind constante.

În figura VI.7 este prezentată diagrama care arată dependența de diluție a conductivității echivalente pentru toate sărurile, acizii și bazele tari în apă. Conform figurii, conductivitatea echivalentă crește

la început rapid cu diluția, ca să ajungă la o valoare maximă limită staționară, cînd diluția devine infinită, adică atunci cînd concentrația electrolitului tinde spre zero. Această valoare a conductivității echivalente la

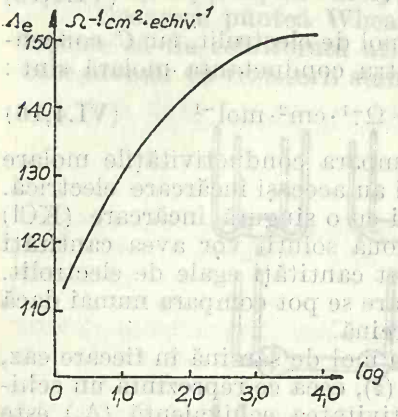


Fig. VI.7. — Variația conductivității echivalente a electroliților tari în soluții apoase, funcție de diluție log V (volum).

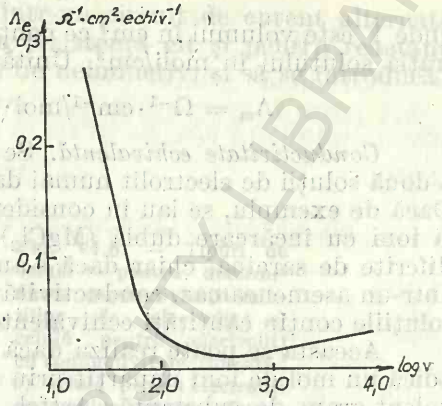


Fig. VI.8. — Variația funcție de diluție a conductivității echivalente a nitratului de tetraizoamil amoniu în dioxan.

diluție infinită se numește conductivitate echivalentă limită sau conductivitate limită și se notează cu Λ_0 sau Λ_∞.

Figura VI.8 arată variația conductivității echivalente a unor electroliți în solvenți organici. În acest caz se observă o descreștere a conductivității echivalente cu diluția, pînă la atingerea unui minim și apoi o creștere lentă.

Factorul determinant al acestei comportări este constanta dielectrică a mediului. Dacă ea este mare, ca pentru apă, atracția ionilor de semn contrar va fi relativ scăzută iar ei se vor putea menține separați, astfel că vor asigura, prin numărul lor ridicat, o conducție electrică ridicată. Dacă constanta dielectrică a solventului este scăzută, ionii de semn opus se vor atrage în mod reciproc și, în consecință, o mare parte din ei vor exista sub formă de perechi sau alte tipuri de asociații.

TABELUL VI.3

Conductivitatea echivalentă limiată a electroliților în soluții apoase la 25°C

Electrolitul	Conductivitate $\Omega^{-1}.cm^2.echiv^{-1}$
HCl	426,0
NaOH	249,9
NaCl	126,4
KCl	149,8
$K_4Fe(CN)_6$	183,9
$CaCl_2$	135,7

Proporția rămasă ionizată va fi mai mare la diluție mare, deoarece șansa de a întîlni un ion de semn opus va fi mai mică în soluții foarte diluate decît în soluții concentrate. De aceea, conductivitatea echivalentă crește cu diluția. În soluții cu solvenți ce au constantă dielectrică foarte scăzută, fenomenele sînt complicate datorită prezenței atît a ionilor asociați cît și a complecșilor care se formează.

Valorile conductivității echivalente la diluție infinită, pentru cîțiva electroliți tari, sînt prezentate în tabelul VI.3.

4.1.3. *Legile empirice ale conductivității echivalente la diluții mari.* Asupra soluțiilor de electroliți s-au efectuat, de multă vreme, cercetări numeroase privind variația conductivității cu diferiți factori, mai ales,

pentru concentrațiile mici în jurul valorii de 10^{-3} mol. Ca rezultat al acestor cercetări, au fost elaborate cîteva legi empirice care exprimă dependența conductivității echivalente de concentrație. Astfel menționăm :

4.1.3.1. *Legea I a lui Kohlrausch.* Legea rădăcinii pătrate a concentrației sau prima lege a lui Kohlrausch [17, 18]. Kohlrausch a postulat primul

TABELUL VI.4

Temperatura °C	Elecrolitul	Λ_0	A
18	LiCl	98,89	74,22
18	KCl	129,91	80,54
18	KNO_3	126,40	85.41
18	$Mg(OOC)_2$	111,00	1640,00
25	KCl	149,82	93,85
25	KNO_3	144,92	92,75

că valoarea conductivității echivalente descreşte cu rădăcina pătrată a concentrației și a dedus, pe baza rezultatelor experimentale obținute, relația ce leagă conductivitatea echivalentă de concentrație. Expresia matematică a acestei legi empirice este :

$$\Lambda_e = \Lambda_0 - A\sqrt{C} \qquad \text{(VI.4,19)}$$

în care A este o constantă pozitivă, care este mai mare pentru electroliți ce au ioni cu sarcini multiple decît pentru ioni monovalenți. Ea depinde de natura electrolitului și de temperatură, așa cum se vede din tabelul VI. 4. Această lege se aplică și pentru numeroși electroliți disociați în solvenți neapoși [19] (vezi figura VI.9).

În acord cu legea rădăcinii pătrate, valoarea conductivității echivalente limită poate fi determinantă cu o precizie de 0,1% în cel mai favorabil caz, prin extrapolarea datelor de conductivitate măsurate în soluții foarte diluate (10^{-4} mol·l^{-1}).

Datele experimentale au arătat de asemenea că valabilitatea legii rădăcinii pătrate poate fi extinsă pentru concentrații mai mari dacă se adaugă un termen liniar :

$$\Lambda_e = \Lambda_0 - A\sqrt{C} - BC \qquad \text{(VI.4,20)}$$

Pentru soluțiile de electroliți slabi, binari, există o relație empirică ce exprimă conductivitatea cu o aproximație suficient de bună :

$$\log \Lambda_e = A - \frac{1}{2} \ln C \qquad \text{(VI.4,21)}$$

în care A este o constantă.

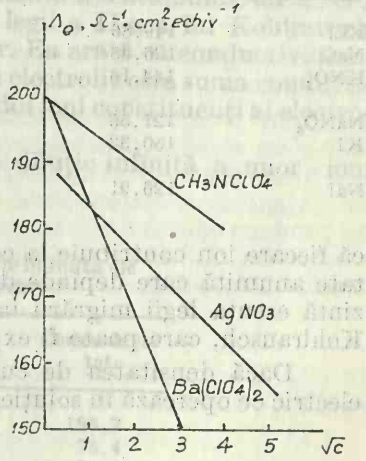


Fig. VI.9. — Ilustrarea legii rădăcinii pătrate a concentrației a lui Kohlrausch pentru diverse soluții de electrolit.

[17] F. Kohlrausch, *Mallby Wiss. Abh der Physik Technischen Reichanstalt*, 3, 155 (1900).
[18] F. Kohlrausch, *Z. Elektrochem.*, 13, 333 (1907).
[19] E. C. Franklin, C. A. Krauss, *Am. Chem. J.*, 23, 277 (1900).

Dependența conductivității de concentrație în soluții mai concentrate de electroliți tari este mai complexă și individuală.

Valabilitatea legii rădăcinii pătrate poate fi extinsă pînă la o concentrație de 0,1 mol $\cdot l^{-1}$ prin adăugarea celui de-al treilea termen al concentrației :

$$\Lambda_e = \Lambda_0 - A\sqrt{C} - BC - DC^{3/2} \qquad \text{(VI.4,22)}$$

Constantele A, B și D se obțin empiric, prin măsurători în diferiți electroliți.

În numeroase cazuri s-a constatat că conductivitatea echivalentă a electroliților tari în soluții mai concentrate respectă o lege a rădăcinii cubice în raport cu concentrația :

$$\Lambda_e = \Lambda_0 - A\sqrt[3]{C} \qquad \text{(VI.4,23}$$

4.1.3.2. *Legea migrării independente a ionilor sau legea a II-a a lui Kohlrausch.* Ecuația empirică a lui Kohlrausch pentru conductivitatea echivalentă furnizează o metodă convenabilă pentru determinarea lui Λ_0 în cazul electroliților tari. Dacă se consideră rezultatele acestor determinări pentru diferite perechi de electroliți, se pot observa cîteva fapte interesante [17]. Astfel, dacă se iau diferențele între valorile conductivității echivalente pentru perechile de electroliți (vezi tabelul VI.5), se observă

TABELUL VI.5

Perechile de electrolit	Λ_0	Diferența	Perechile de electrolit	Λ_0	Diferența
KCl	149,86		KCl	149,86	
NaCl	126,45	23,41	KNO_3	144,96	4,90
KNO_3	144,16		NaCl	126,45	
		23,41			4,90
$NaNO_3$	121,55		$NaNO_3$	121,55	
KI	150,32		$BaCl_2$	139,14	
		23,41			4,90
NaI	126,91		$Ba(NO_3)_2$	135,04	

că fiecare ion contribuie la conductivitatea echivalentă limită cu o cantitate anumită care depinde de natura ionului. Această comportare reprezintă esența legii migrării independente a ionilor sau a doua lege a lui Kohlrausch, care poate fi explicată după cum urmează :

Dacă densitatea de curent ionic (i) este proporțională cu cîmpul electric ce operează în soluție,

$$i = \sigma E \qquad \text{(VI.4,24)}$$

atunci curentul i este un vector deoarece și E este un vector sau, cu alte cuvinte :

$$\boldsymbol{i} = \sigma \boldsymbol{E} \qquad \text{(VI.4,25)}$$

În continuare, se ridică întrebarea cum este constituită această densitate de curent, adică ce structură are sau ce componenți o alcătuiesc.

Prin aplicarea cîmpului electric în soluțiile de electrolit ia naștere un flux de ioni pozitivi spre electrodul încărcat negativ și un flux de ioni negativi spre electrodul încărcat pozitiv. Fluxul de ioni pozitivi J_+ va da naștere unei densități de curent i_+, iar fluxul de ioni negativi J_- va da naștere unei densități de curent i_-. Prin convenție, direcția de curgere a curentului se ia fie aceea a fluxului sarcinii pozitive, fie aceea a fluxului sarcinilor negative. Astfel, dacă se ia în considerare fluxul J_+ atunci curentul spre electrodul negativ va fi i_+, iar fluxul J_- va corespunde unui curent i_-, în aceeași direcție ca și aceea a ionilor pozitivi. În felul acesta se vede că densitatea totală de curent i este suma a două contribuții parțiale care se datoresc fluxului ionilor pozitivi și fluxului ionilor negativi, adică

$$i = i_+ + i_- \qquad \text{(VI.4,26)}$$

Această ecuație se bazează pe presupunerea că ionii se deplasează independent în soluție, cu alte cuvinte, fluxul de ioni pozitivi ce migrează într-o direcție nu este influențat de fluxul de ioni negativi ce migrează în direcție contrară. Acest lucru nu este adevărat decît pentru diluții foarte mari, cînd nu se manifestă interacții de tip ion-ion, cu alte cuvinte, numai în cazul diluției infinite. În aceste condiții, se poate scrie pentru ecuația (VI.4,26):

$$\frac{i}{E} = \frac{i_+}{E} + \frac{i_-}{E} \qquad \text{(VI.4,27)}$$

sau, ținînd seama de ecuația (VI.4,24):

$$\sigma = \sigma_+ + \sigma_- \qquad \text{(VI.4,28)}$$

de unde, ținînd seama și de ecuația (VI.4,18), se poate aprecia:

$$\Lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \qquad \text{(VI.4,29)}$$

în care λ_+^0 este conductivitatea echivalentă limită a cationului, iar λ_-^0 cea a anionului. Relația (VI.4,29) este expresia legii a II-a a lui Kohlrausch referitoare la migrarea independentă a ionilor. Ea arată că conductivitatea echivalentă la diluție infinită a unei soluții de electrolit este suma conductivităților echivalente la diluție infinită a celor doi ioni constituenți ai electrolitului.

Valorile conductivității echivalente la diluție infinită a unor ioni sînt date în tabelul VI.6.

TABELUL VI.6

Conductivități echivalente la diluție infinită ale ionilor la 25°C, în $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot echiv^{-1}$

Cationi	Conductivitate	Anioni	Conductivitate
H^+	349,82	OH^-	198,2
K^+	73,52	Br^-	78,4
Na^+	50,11	I^-	76,8
Li^+	38,69	Cl^-	76,34
Ag^+	61,92	SO_4^{--}	80,0
Mg^{++}	53,06	CH_3COO^-	40,9
1/2 Ba^{++}	63,64		

Una din cele mai importante utilizări ale conceptului migrării independente a ionilor este calculul conductivității echivalente la diluție infinită a electroliților slabi. Se știe că pentru electroliți slabi, valoarea con-

ductivității limită nu poate fi determinată prin extrapolarea la zero a concentrației din curba conductivității rădăcinii pătrate a concentrației, așa cum se procedează pentru electroliții tari. Astfel, la calcularea conductivității limită a acidului acetic, se procedează folosind legea migrării independente a ionilor:

$$\Lambda_{0(CH_3COOH)} = (\lambda^0_{H^+}) + (\lambda^0_{CH_3COO^-})$$

$$(\lambda^0_{H^+}) = 349{,}8\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot echiv^{-1}$$

$$(\lambda^0_{CH_3COO^-}) = 40{,}9\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot echiv^{-1}$$

$$\Lambda_{0(CH_3COOH)} = 349{,}8 + 40{,}9\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot echiv^{-1} = 390{,}7\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot echiv^{-1}$$

Această valoare este scoasă din mărimi caracteristice electroliților tari, ținîndu-se seama de următoarea ecuație:

$$\Lambda_{0(CH_3COOH)_0} = (\Lambda_{0HCl})_0 + (\Lambda_{0CH_3COONa})_0 - (\Lambda_{0NaCl})_0 \qquad (VI.4,30)$$

5. TEORIA HIDRODINAMICĂ A CONDUCȚIEI ELECTRICE. VITEZA DE MIGRARE ȘI MOBILITATEA IONILOR ÎN CÎMP ELECTRIC

La trecerea curentului electric printr-un electrolit ionii din soluție se deplasează spre electrodul de semn contrar. Această deplasare a ionilor se numește migrarea ionilor. Datorită fenomenului de agitație termică, deplasarea nu are loc exact de-a lungul liniilor de forță electrice, ci asemănător cu moleculele de gaz, parcurg o traiectorie în zig-zag. Semnul deplasării coincide însă cu semnul cîmpului de forță. Viteza de migrare a ionilor depinde de natura ionilor (suprafața și volumul lor), de natura solventului, de acțiunile electrostatice ale celorlalte tipuri de ioni, precum și de gradientul de potențial existent în soluție.

Cea mai simplă teorie a transportului electricității în soluțiile de electroliți este cea hidrodinamică. La baza acestei teorii stă ideea că ionii sînt sfere rigide, încărcate electric, mișcîndu-se într-un solvent presupus a fi un mediu continuu, sub influența forței date de existența gradientului de potențial. Deoarece ionii se găsesc într-un mediu vîscos, mișcarea lor va produce o forță de frecare care va crește cu creșterea vitezei de deplasare a acestora. În acord cu legea lui Coulomb, forța $\boldsymbol{K}$ ce acționează asupra ionilor este produsul sarcinii e și a gradientului de potențial (grad φ):

$$\boldsymbol{K} = e\boldsymbol{E} \qquad (VI.5,1)$$

în care $\boldsymbol{E}$ este intensitatea cîmpului electric sau gradientul de potențial (grad φ). În acest caz vom avea:

$$\boldsymbol{K} = -e\ \text{grad}\ \varphi \qquad (VI.5,2)$$

Așadar, dacă se aplică un cîmp electric de intensitate $\boldsymbol{E}$ asupra unei soluții de electrolit, în acord cu ecuația (VI.5,1), forța unui ion încărcat cu z sarcini elementare e este dată de relația:

$$\boldsymbol{K} = ze\boldsymbol{E} \qquad (VI.5,3)$$

sau

$$\boldsymbol{K} = -ze\ \text{grad}\ \varphi = -ze\ d\varphi/dx \qquad (VI.5,4)$$

Sub influența acestei forțe permanente, ionii sînt accelerați fie spre anod, fie spre catod, depinzînd de semn. Această mișcare accelerată va atinge rapid o viteză staționară, datorită frecării cu moleculele de solvent. Pentru a demonstra acest lucru, vom asimila migrarea ionilor sub acțiunea cîmpului electric cu deplasarea unei particule sferice (de diametru d), printr-un mediu incompresibil de densitate ρ și viscozitate η.

În acord cu legile hidrodinamicii, în timpul mișcării sferei (ionului) ia naștere o forță de frecare ce se opune mișcării sale. Această forță depinde de mai mulți factori, care sînt exprimați de numărul lui Reynolds :

$$\mathrm{Re} = vd\rho/\eta \qquad \text{(VI.5,5)}$$

în care v este viteza de deplasare a sferei. Celelalte mărimi au semnificația cunoscută.

Stokes [20] a arătat că atunci cînd condițiile hidrodinamice sînt astfel încît $\mathrm{Re} \ll 1$, forța de frecare ce se opune trecerii sferei prin mediul incompresibil este dată de relația :

$$K' = 6\pi r\eta v \qquad \text{(VI.5,6)}$$

în care r este raza sferei, iar celelalte mărimi au semnificația cunoscută. În ecuația (VI.5,6) expresia $6\pi\eta r$ este o constantă ce se numește rezistență vîscoasă Stokes și se notează cu R. Astfel, dacă se înlocuiește în ecuația (VI.5,6) rezistența vîscoasă cu R, se obține :

$$K' = Rv \qquad \text{(VI.5,7)}$$

Menționăm că pentru ionii în mișcare, condiția impusă de Stokes pentru satisfacerea ecuației forței de frecare (ecuația (VI.5,6)) este îndeplinită, deoarece Re pentru ioni este mult mai mic decît 1. Într-adevăr, dacă considerăm că diametrul ionului d este de ordinul 10^{-8} cm, viteza ionului este $v = 10^{-4}\mathrm{cm}\cdot\mathrm{s}^{-1}$, viscozitatea mediului $\eta = 10^{-2}$ poise, iar densitatea mediului $\rho = 1$, se va calcula pentru Re $= 10^{-10}$.

Viteza staționară v a ionului se atinge foarte repede deoarece Stokes a arătat că timpul de tranziție necesar obținerii stării staționare este dat de expresia $m/6\pi\eta r$, în care m este masa ionului, iar celelalte mărimi au semnificația cunoscută. Înlocuind valorile acestor mărimi, se obține pentru timpul de tranziție valoarea de 10^{-13}s. Din cele arătate mai sus se poate conchide că viteza staționară v este atinsă atunci cînd forța ionului încărcat K, exprimată de ecuația (VI.5,5), este echilibrată de forța de frecare K', adică atunci cînd :

$$K = K'$$

sau, ținînd seama de ecuația (VI.5,7) :

$$K = Rv \qquad \text{(VI.5,8)}$$

Scriind ecuația (VI.5,8) funcție de viteză, vom avea :

$$v = K/R \qquad \text{(VI.5,9)}$$

de unde se observă că viteza staționară a ionului este direct proporțională cu intensitatea cîmpului electric și invers proporțională cu rezistența vîscoasă.

[20] G. G. Stokes, *Cambridge Phyl. Soc. Trans.*, 9, 5 (1856).

Calculul vitezei de migrare a anionilor și cationilor se face în continuare ținînd seama de faptul că aceștia sînt prezenți în concentrație egală în soluție. În acest fel, forța care acționează asupra lor este dată de relația (VI.5,1) scrisă pentru cationi:

$$K_+ = z_+ e_0 E = - z_+ e_0 \, \mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}x \qquad \text{(VI.5,10)}$$

și, respectiv, pentru anioni:

$$K_- = - z_- e_0 E = z_- e_0 \, \mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}x \qquad \text{(VI.5,11)}$$

Valorile ecuațiilor (VI.5,10) și (VI.5,11) le vom introduce în continuare în ecuația pentru viteză (VI.5,9), cînd se obține pentru viteza de migrare a cationului v_+:

$$v_+ = - \frac{z_+ e_0}{R_+} \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x} = - U_+ \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x} \qquad \text{(VI.5,12)}$$

iar pentru viteza de migrare a anionului v_-:

$$v_- = \frac{z_- e_0}{R_-} \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x} = U_- \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x} \qquad \text{(VI.5,13)}$$

În ecuațiile (VI.5,12) și (VI.5,13), U_+ și U_- exprimă următoarele mărimi:

$$U_+ = z_+ e_0/R_+ \quad \text{și} \quad U_- = z_- e_0/R_-$$

Din (VI.5,12) și (VI.5,13) se observă că atunci cînd cationul sau anionul se deplasează sub acțiunea unui cîmp la 1 V/cm, termenul $\mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}x$ va fi egal cu 1, iar viteza de migrare v_+ sau v_- va căpăta forma:

$$v_+ = U_+ \text{ și } v_- = U_-$$

U_+ se numește mobilitatea cationului, iar U_- mobilitatea anionului.

Deoarece mobilitatea ionului (U_i), exprimată în unitățile electrochimice obișnuite, este egală cu viteza cîștigată sub influența unui gradient de potențial de un volt, vom avea:

$$U_i = \frac{10^7 z_i F}{N R_i} \mathrm{cm} \cdot \mathrm{s}^{-1}/V \cdot \mathrm{cm}^{-1} \qquad \text{(VI.5,14)}$$

dacă ne vom referi la un mol de ioni și dacă se măsoară sarcina în coulombi absoluți, tensiunea în volți absoluți și forța de frecare R_i în unități CGS, în această relație F fiind constanta lui Faraday, iar N numărul lui Avogadro.

Mobilitatea U_i este o mărime caracteristică pentru o specie ionică și depinde de condițiile externe, ca: presiune, temperatură, concentrație și solvent.

În ceea ce privește mobilitățile ionilor, trebuie să se facă distincția între mobilitatea absolută U_{abs}, care reprezintă viteza pe care o capătă o specie ionică cînd asupra ei acționează o forță F de mărime egală cu o dină:

$$U_{abs} = v/F \qquad \text{(VI.5,15)}$$

Această mobilitate se exprimă în $\mathrm{cm} \cdot \mathrm{s}^{-1} \cdot \mathrm{dyne}^{-1}$.

În literatura electrochimică, așa cum am văzut în paragraful precedent, mobilitățile sînt definite ca viteze de migrare sub o forță exercitată de unitatea de cîmp electric (1 V/cm) asupra sarcinii ionului, și poartă

denumirea de mobilitate convențională (U_{conv}), fiind exprimată de relația :

$$U_{conv} = \frac{v}{E}\left[\frac{cm \cdot s^{-1}}{V \cdot cm^{-1}}\right] \qquad (VI.5,16)$$

Relația între mobilitatea absolută și mobilitatea convențională derivă din (VI.5,15) și (VI.5,16) :

$$U_{conv} = \frac{v}{E} = \frac{vz_i e_0}{F\,300} \qquad (VI.5,17)$$

$$U_{conv} = U_{abs} z_i e_0 \frac{1}{300} \qquad (VI.5,18)$$

Se observă că cele două tipuri de mobilități sînt proporționale una cu cealaltă, constanta de proporționalitate fiind $z_i e_0$ 1/300, în care z_i este valența ionului, iar e_0 sarcina electronului. Factorul 1/300 provine din faptul că sarcina electronică se exprimă în unități electrostatice (u e s), iar potențialul cîmpului se exprimă în volți (se știe că 300 V sînt echivalenți cu o unitate u e s de potențial).

TABELUL VI.7

Mobilități relative, 10^{-4} cm/s pe V/cm, $t = 25°C$

Cation	U_+	Anion	U_-
H^+	36,3	OH^-	20,517
Na^+	5,193	Cl^-	7,111
K^+	7,619	Br^-	8,124
NH_4^+	7,433	I^-	7,958
Ag^+	6,416		

În tabelul VI.7 se dau cîteva valori ale mobilităților relative ale unor anioni și cationi mai des întîlniți în practică.

În legătură cu migrarea ionilor, trebuie remarcat faptul că ionii care migrează în interiorul soluției nu sînt necesar identici cu ionii care se separă pe electrozi. Astfel, într-o soluție de K_2SO_4 conducția este efectuată de către ionii K^+ și SO_4^{--} dar pe electrozi sînt neutralizați ionii H^+ și OH^- cu degajare de H_2 și O_2, deoarece H^+ și OH^- au o energie de separare mai mică decît ionii K^+ și SO_4^{--}. Ca urmare a acestui fapt, compoziția soluției în jurul electrozilor se schimbă. Ea devine acidă în jurul anodului și alcalină în jurul catodului.

6. TEORIA CINETICĂ A CONDUCȚIEI ELECTRICE

Cu toate că teoria hidrodinamică a conducției electrice prin ioni pune la dispoziție relații matematice foarte utile din punct de vedere practic, ea nu poate explica mecanismul molecular al acestui proces. Explicațiile cele mai satisfăcătoare ale mecanismului conducției trebuie să ia în considerare că ionii sînt particule discrete și că solventul nu este un mediu continuu, ci constă din molecule. Teoriile bazate pe aceste considerente pot explica modul cum ionul traversează solventul, adică ele explică procesul elementar al migrării. Soluția acestei probleme este dată de teoria activării a lui Eyring [21]. În acord cu această teorie, actul elementar al conducției electrice prin ioni constă în transferul acestora din poziția de echilibru în poziții adiacente, sub influența cîmpului electric. Acest transfer necesită o energie de activare datorită barierei de energie existente între două poziții de echilibru localizate la distanța l una față de alta, așa

[21] A. E. Stearn, H. Eyring, *J. Phys. Chem.*, *44*, 955 (1940).

cum se observă în figura VI.10. Numărul de ioni ce trec bariera de energie în unitatea de timp, adică viteza medie a mișcării înainte (v_i), este dată de relația cunoscută :

$$v_i = NlCk \exp(\alpha w/kT) \qquad \text{(VI.6,1)}$$

în care k este viteza specifică a procesului (constanta de viteză), αw este partea din lucru datorat creșterii nivelului entalpiei libere a stării inițiale,

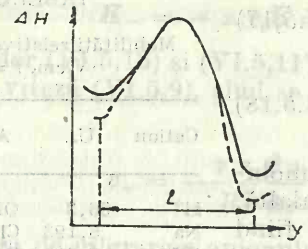


Fig. VI.10. — Modelul barierei de energie pentru conducția electrică.

C este concentrația, iar celelalte mărimi au semnificația cunoscută. Viteza de mișcare în direcția opusă (viteza înapoi, v_0) este exprimată de relația :

$$v_0 = Nl\left[C + l\frac{dC}{dy}\right]k \exp\left[-\frac{(1-\alpha)w}{kT}\right] \qquad \text{(VI.6,2)}$$

în care mărimea dC/dy este diferența în concentrație existentă între două poziții de echilibru adiacente, iar $(1-\alpha)w$ este partea de lucru ce se datorește scăderii nivelului entalpiei libere a stării finale a procesului elementar. Trebuie subliniat faptul că α este determinat de structura electronică în stare finală și inițială, precum și de stările activate în procesul elementar de migrare.

Astfel, viteza medie (v) rezultată este :

$$v = v_i - v_0 = NlCk \exp\left[\frac{\alpha w}{kT}\right] -$$

$$- Nl\left[C + l\frac{dC}{dy}\right]k \exp\left[-\frac{(1-\alpha)w}{kT}\right] \qquad \text{(VI.6,3)}$$

Dezvoltînd termenii exponențiali în serie și ținînd seama că în condiții normale $kT \gg w$, toți termenii care conțin pe w/kT la puteri mai mari decît 1 pot fi neglijați în primă aproximație. Dacă $kT \gg w$, atunci $\frac{(1-\alpha)w}{kT} \ll 1$, astfel că acest din urmă termen este neglijabil în comparație cu unitatea. În aceste condiții, viteza ionilor devine :

$$v = \frac{NlCkw}{kT} - Nl^2k\frac{dC_i}{dy} \qquad \text{(VI.6,4)}$$

Dacă se notează sarcina electronilor prin e_0, iar valența ionilor este z_i și dacă gradientul de potențial este $\Delta\varphi$, atunci se poate scrie că lucrul (w) necesar pentru deplasarea unui ion la distanța l este dat de relația :

$$w = l z_i e_0 \Delta\varphi \qquad \text{(VI.6,5)}$$

Luînd în considerare această valoare a lui w în calculul vitezei medii de transport conductiv al unor ioni (i) prezenți în concentrație C_i, vom avea :

$$v_i = \frac{Nl^2 C_i k z_i e_0 \Delta\varphi}{kT} - Nl^2 k \frac{\mathrm{d}C_i}{\mathrm{d}y} \qquad \text{(VI.6,6)}$$

dar termenul l^2k este egal cu coeficientul de difuzie D_i, astfel că ecuația pentru viteză devine :

$$v_i = \frac{ND_i C_i z_i e_0 \Delta\varphi}{kT} - ND_i \frac{\mathrm{d}C_i}{\mathrm{d}y} \qquad \text{(VI.6,7)}$$

Cînd viteza de migrare a ionilor sub influența cîmpului electric este mare, termenul al doilea al ecuației va fi neglijabil în raport cu primul, astfel că în aceste condiții viteza de migrare este dată de relația :

$$v_i = \frac{ND_i C_i z_i e_0 \Delta\varphi}{kT} \qquad \text{(VI.6,8)}$$

Exprimînd viteza de migrare sub forma mobilității U_i ($\mathrm{cm \cdot s^{-1}/V \cdot cm^{-1}}$), se obține :

$$v_i = NC_i U_i \Delta\varphi \qquad \text{(VI.6,9)}$$

Aceste două ecuații vor da pentru mobilitatea U_i :

$$U_i = \frac{D_i z_i e_0}{kT} \qquad \text{(VI.6,10)}$$

iar pentru conductivitatea echivalentă a ionilor ($\lambda_i = FU_i$) :

$$\lambda_i = \frac{D_i z_i F^2}{RT} \qquad \text{(VI.6,11)}$$

deoarece $Ne_0 = F$, iar $Nk = R$.

În acord cu datele experimentale, energia de activare pentru procesul de migrare este, pentru marea majoritate a ionilor, aproximativ egală. În soluții apoase valoarea sa este de 4,0—4,2 kcal/mol la 25°C (cu excepția H^+ și OH^-, pentru care energiile de activare sînt de ordinul 2,8 kcal/mol). Energia de activare pentru procesul de migrare nu diferă mult de valoarea necesară energiei vîscoase. Pe această bază, Eyring a ajuns la concluzia că viteza de migrare a ionilor este determinată de viteza de salt a moleculelor de solvent în pozițiile de echilibru adiacente. Totuși, deoarece moleculele de solvent se deplasează într-un cîmp puternic al ionilor, în timpul migrării ionilor energiile lor de activare nu pot fi în întregime aceleași cu energiile necesare pentru curgerea vîscoasă a solventului pur, iar constanta de viteză k a mișcării ionilor nu este complet identică cu cea a curgerii vîscoase.

În concepția modernă a conducției, teoria lui Eyring este corectă, cu toate că la unele chestiuni de detaliu nu s-a dat un răspuns satisfăcător. Menționăm că Horne și colaboratori [22] au confirmat opinia că în soluții de electrolit uni-univalent etapa determinantă de viteză a migrării ionilor și a conducției electrice a acestora este formarea de vacanțe în soluție, în vecinătatea ionului ce se deplasează.

[22] R. A. Horne, R. A. Courant, D. S. Johnson, *Electrochim. Acta*, 11, 987 (1966).

Datorită mobilității lor diferite, anionii și cationii nu participă egal la transportul curentului electric în soluțiile de electrolit. Astfel, ioni cu viteza cea mai mare vor transporta o cantitate mai mare de curent decît cei cu viteză mai mică. Valorile individuale ale mobilităților ionice pot fi evaluate plecînd de la cunoașterea variațiilor în concentrație, care au loc în timpul electrolizei, în vecinătatea anodului și a catodului, așa cum a făcut pentru prima oară Hittorf în 1853 [23]. Aceste schimbări de concentrație au loc fără violarea principiului electroneutralității, iar în spațiul indiferent cuprins între cei doi electrozi nu are loc variația concentrației ionilor.

Din cele arătate mai sus, se poate conclude că variația de concentrație la electrozi este o urmare a migrării anionilor și cationilor în sens opus, că micșorarea cantității de electrolit în jurul catodului este proporțională cu mobilitatea anionului și invers, iar în spațiul indiferent, cantitatea de electrolit nu variază, deoarece numărul ionilor care pătrund în acesta, la una din limite, este egal cu numărul ionilor care ies la cealaltă limită.

Participarea ionilor la transportul electricității în soluțiile de electrolit se caracterizează prin numerele de transport introduse de Hittorf. Numărul de transport al cationului și, respectiv al anionului (t_+ și t_-), într-un electrolit dat, este fracția de cantitate de electricitate transportată de cationi și, respectiv, de anioni. Prin urmare, raportul dintre numerele de transport este egal cu raportul dintre mobilitățile ionilor:

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{U_+}{U_-} \tag{VI.7,1}$$

Este de asemenea evident că în cazul unui electrolit, suma numerelor de transport trebuie să fie egală cu unitatea. Astfel, pentru un electrolit binar, vom avea:

$$t_+ + t_- = 1 \tag{VI.7,2}$$

Din aceste două ecuații rezultă că pentru electroliții binari se va putea scrie că numărul de transport al anionului t_- va fi:

$$t_- = \frac{U_-}{U_- + U_+} \tag{VI.7,3}$$

iar cel al cationului:

$$t_+ = 1 - t_- = \frac{U_+}{U_- + U_+} \tag{VI.7,4}$$

Ecuațiile (VI.7,2) și (VI.7,3) pot fi obținute pornind de la expresia pentru curentul de electroliză. Astfel, la electroliza unei soluții de electrolit binar, de concentrație $C_+z_+ = C_-z_-$, curentul total de electroliză este dat de relația:

$$i = e_0 AFC_+z_+(U_- + U_+) \tag{VI.7,5}$$

în care A este suprafața secțiunii de electrolit. Din această valoare, anionii transportă numai o fracțiune, exprimată de ecuația:

$$\frac{e_0AFC_-z_-U_-}{e_0AFC_+z_+(U_-+U_+)} = \frac{U_-}{U_- + U_+} = t_- \tag{VI.7,6}$$

[23] J. W. Hittorf, *Pogg. Ann.*, 89, 177 (1853).

iar cationii transportă fracțiunea:

$$\frac{e_0 A F C_+ z_+ U_+}{e_0 A F C_+ z_+ (U_- + U_+)} = \frac{U_+}{U_- + U_+} = t_+ \qquad \text{(VI.7,7)}$$

Dacă soluția conține mai mult de două specii de ioni, atunci pentru calculul numerelor de transport se împarte produsul dintre concentrațiile ionilor exprimate în echivalent-gram și mobilitățile lor, cu suma produselor astfel formate pentru fiecare ion. Astfel, dacă concentrația ionului i este C_i echiv/l, mobilitatea este exprimată în U_i, numărul de transport t_i este dat de relația:

$$t_i = \frac{C_i U_i}{\sum C_i U_i} \qquad \text{(VI.7,8)}$$

De aici se vede că numărul de transport al fiecărui ion scade dacă în soluție se adaugă un nou electrolit. Numerele de transport nu sînt caracteristice speciilor de ioni, ci depind în mare măsură de mobilitatea ionului din soluție. Astfel, numărul de transport al Cl^- într-o soluție de KCl este 0,54, în timp ce într-o soluție de HCl este 0,17. În această privință, numerele de transport se deosebesc principial de mobilități, deoarece acestea din urmă sînt caracteristice speciilor de ioni.

Numărul de transport nu este influențat de intensitatea curentului de electroliză, deoarece aceasta acționează în mod egal atît asupra cationilor cît și asupra anionilor. Există însă alți factori care influențează valoarea numărului de transport. Astfel se disting următorii:

a) Influența ionului asociat în electrolit. Se observă din relația (VI.7,2) sau (VI.7,3) că numărul de transport al unui tip de ion depinde atît de viteza anionului cît și de viteza cationului asociat în electrolit.

b) Influența temperaturii. Temperatura exercită o influență remarcabilă asupra mobilității ionilor, deci implicit și asupra numerelor de transport. Efectele temperaturii sînt foarte complexe și actualmente nu există o explicație completă a lor. Pentru electroliți binari uni-univalenți, numerele de transport ale anionilor și cationilor tind să se apropie de valoarea 0,5, odată cu creșterea temperaturii.

c) Influența concentrației. Este foarte complexă și variază în limite foarte largi. Variația numerelor de transport cu concentrația depinde într-o măsură apreciabilă de valența ionului respectiv. În soluții diluate, variația este mai slabă și tinde spre o valoare limită constantă t_0. Empiric s-a observat că în cazul electroliților simetrici (KCl) numerele de transport se apropie de diluție infinită, cum este de așteptat. Variația numărului de transport în asemenea condiții este dată de o relație de tipul rădăcinii pătrate a concentrației:

$$t = t_0 - A\sqrt{C} \qquad \text{(VI.7,9)}$$

care nu se aplică decît la soluții diluate.

d) Influența solventului. În unele cazuri este destul de importantă. Variația numărului de transport în funcție de solvent este legată de constanta dielectrică a acestuia.

7.1. *Determinarea experimentală a numerelor de transport.* Se cunosc mai multe metode experimentale de determinare a numerelor de transport, din care menționăm doar metoda analitică Hittorf și metoda suprafeței mobile de separare volumetrică.

7.1.1. *Metoda Hittorf* [24]. Principiul metodei lui Hittorf constă în trecerea unui curent constant și de valoare mică (10 mA), timp de 2 ore printr-un electrolit de concentrație cunoscută, într-un electrolizor cu trei compartimente. Se determină cantitatea de electricitate cu un coulometru, prin cîntărirea catodului, apoi se determină analitic concentrația în spațiile anodic, catodic și central. Cunoscînd scăderea concentrației în ioni la spațiul anodic (p_a) și cantitatea de metal depus la catod (p_c), se poate găsi t_+ conform relației:

$$t_+ = \frac{p_a}{p_a + p_c} \qquad \text{(VI.7,10)}$$

Cunoscînd pe t_+ se găsește cu ușurință și valoarea numărului de transport al anionului ($t_- = 1 - t_+$).

7.1.2. *Metoda suprafeței mobile de separare*. Această metodă are următorul principiu: sarea de studiat MA (KCl) este introdusă într-un tub de sticlă cu extremități evazate între alte două soluții de săruri M'A și MA', avînd fiecare un ion comun cu prima (LiCl și acetat de potasiu). Aceste soluții sînt soluții indicatoare. Soluțiile sînt așezate în ordinea densităților, cea mai grea la partea de jos. Electrozii celulei sînt așezați la capetele acesteia, așa cum se vede în figura VI.11. Condiția esențială ca suprafețele de separare între soluții ($a-a$ și $b-b$) să fie distincte este ca viteza ionului M' să fie inferioară ionului M, iar viteza ionului A' să fie mai mică decît viteza ionului A. În aceste condiții, ionii M' nu ajung ionii M în a și ionii A' nu ajung ionii A în b, suprafețele rămînînd astfel netede. Sub acți-

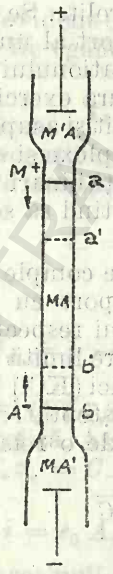


Fig. VI.11. — Schița metodei suprafeței mobile de separare pentru determinarea numerelor de transport.

unea cîmpului electrostatic aplicat la cei doi electrozi, suprafața $a-a$ se deplasează într-un timp dat în poziția $a'-a'$, iar suprafața $b-b$ în poziția $b'-b'$. Distanțele $a-a'$ și $b-b'$ depind de vitezele lui M și A.

Deoarece soluția MA este omogenă, iar ionii M și A se deplasează sub influența aceluiași potențial și deoarece distanțele $a-a'$ și $b-b'$

[24] J. W. Hittorf, *Z. phys. Chem.*, 39, 612 (1901).

sînt direct proporționale cu vitezele U_+ și U_- ale ionilor M și A, rezultă :

$$t_+ = \frac{U_+}{U_+ - U_-} = \frac{aa'}{aa' + bb'} \quad \text{și} \quad t_- = \frac{bb'}{aa' + bb'} \qquad \text{(VI.7,11)}$$

Suprafața de separare se poate determina și urmări prin diferența indicelui de refracție între cele două soluții, cu ajutorul unei surse de lumină și a unui catetometru.

8. ECUAȚIA ARRHENIUS PENTRU ELECTROLIȚI SLABI

Se știe că, în soluții, electroliții slabi (care de cele mai multe ori sînt acizi sau baze și, mai rar, săruri) se găsesc în cea mai mare parte sub formă de molecule nedisociate, gradul lor de disociere α fiind mic (sub 1%).

Dacă constanta de disociere K este suficient de mică pentru acest tip de electroliți ($K < 10^{-4}$ mol $\cdot$ l^{-1}), concentrația ionilor în soluții diluate va fi așa de mică încît mobilitățile lor vor fi independente de concentrație și egale în primă aproximație cu valoarea-limită corespunzătoare diluției infinite.

În aceste condiții, ținînd seama de ecuațiile conductivității și mobilității, precum și de faptul că în electroliți slabi concentrația ionilor este dată de produsul αC_+ sau αC_-, se poate scrie, pentru conductivitatea echivalentă, ecuația :

$$\Lambda_e = \alpha zF(U_+ - U_-) \qquad \text{(VI.8,1)}$$

iar pentru diluție infinită, cînd $\alpha = 1$, se va obține pentru conductivitatea echivalentă limită Λ_0 :

$$\Lambda_0 = zF(U_+ + U_-) \qquad \text{(VI.8,2)}$$

Introducînd (VI.8,2) în (VI.8,1), se obține :

$$\Lambda_e = \alpha\Lambda_0 \qquad \text{(VI.8,3)}$$

sau

$$\alpha = \Lambda_e/\Lambda_0 \qquad \text{(VI.8,4)}$$

Ecuația (VI.8,4) este cunoscută sub denumirea de ecuația lui Arrhenius. Ea arată că gradul de disociere este perfect exprimat de raportul dintre conductivitatea echivalentă și conductivitatea echivalentă limită.

Cu ajutorul ecuației lui Arrhenius, se poate exprima legea diluției lui Ostwald sub forma :

$$K = \frac{\Lambda_e^2 C}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda_e)} \qquad \text{(VI.8,5)}$$

Această ecuație arată că conductivitatea electroliților slabi este funcție de concentrație. Pe de altă parte, ea permite determinarea constantei de disociere a electroliților slabi din măsurători de conductivitate echivalentă. În ecuația (VI.8,5), pentru electroliți slabi, conductivitatea echivalentă limită nu poate fi determinată direct prin extrapolare, dar poate fi calculată din mobilitățile ionice care, la rîndul lor, se obțin din măsurători corespunzătoare în electroliți tari sau cu ajutorul legii migrării independente a ionilor.

Datele experimentale obținute cu electroliți tari arată că dependența conductivității echivalente de concentrație este exprimată de prima lege a lui Kohlrausch (vezi ecuația (VI.4,19)).

Diferența existentă între Λ_c și Λ_0 în soluțiile electroliților tari nu poate fi explicată cu ajutorul ideii de disociere incompletă, deoarece electroliții tari se consideră complet disociați în soluție. De aceea, pentru a putea explica dependența de concentrație a conductivității echivalente la electroliții tari în domeniul diluțiilor mari, așa cum este arătată de legea empirică a lui Kohlrausch, s-a făcut presupunerea că numărul de ioni în soluție rămîne același iar conductivitatea scade datorită micșorării mobilității ionilor. Micșorarea mobilității ionilor la mărirea concentrației a fost explicată de către Debye-Hückel [25] și Onsager [26], pornind de la proprietățile atmosferei ionice care exprimă interacția dintre ioni.

În cazul conductivității, modelul atmosferei ionice din teoria Debye-Hückel nu este corespunzător, deoarece această teorie implică procese în echilibru pentru care există o simetrie perfect sferică a atmosferei ionice față de ionul central. La ionii în mișcare, sub acțiunea forței electrostatice, va deveni privilegiată o anumită direcție în spațiu. Cu alte cuvinte, funcția de distribuție (care este măsura probabilității găsirii unui ion de anumită sarcină într-un element de volum particular) devine asimetrică, iar ca o consecință și atmosfera ionică devine asimetrică, căpătînd o formă ovoidală, așa cum se poate observa și în figura VI.12. Deformarea atmosferei ionice se explică astfel: atmosfera ionică este consecința unui oarecare surplus de ioni negativi față de cei pozitivi în jurul ionului pozitiv central. Dacă ionul pozitiv este scos din soluție, atmosfera ionică negativă se va distruge și, dimpotrivă, va apărea dacă ionul este reintrodus. Același raționament este valabil și pentru ionul negativ. Dacă ionul este transportat dintr-un punct al soluției în alt punct, atunci, în punctul din care se deplasează ionul atmosfera ionică va dispărea și va apărea în punctul unde este transportat. Apariția și dispariția norului ionic nu se produc instantaneu, ci cer un timp determinat, care poartă denumirea de timp de relaxare, deoarece migrarea este, ca și difuzia, un proces cu viteză finită.

Deci, dacă ionul se mișcă în soluție, atunci înaintea ionului va apărea o nouă atmosferă, iar după ion, atmosfera ionică va dispărea treptat. Dacă dispariția și formarea atmosferei ionice ar fi foarte rapide, atunci tot timpul ionul ar fi înconjurat de o atmosferă ionică simetrică.

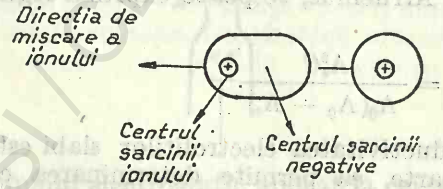


Fig. VI.12. — Deformarea atmosferei ionice.

Dar viteza formării și dispariției atmosferei ionice este comparabilă cu viteza mișcării ionului și ca urmare, în timpul mișcării, ionul este situat asimetric în raport cu atmosfera ionică, așa cum se arată în figura VI.12.

[25] P. Debye, E. Hückel, *Z. Physik.*, 25, 97 (1924).
[26] L. Onsager, *Z. Physik.*, 27, 388 (1926); 28, 277 (1927); 32, 545 (1931).

Ca rezultat al poziției ionului în raport cu centrul atmosferei ionice, centrul sarcinilor negative ale atmosferei ionice nu coincide cu sarcina pozitivă a ionului. Se poate imagina că în timpul deplasării ionului pozitiv apare în spatele său un exces de sarcină negativă care determină frînarea în deplasare a ionului. Fenomene analoage apar și la mișcarea ionului negativ. Așadar, cea mai importantă schimbare care apare în această situație este aceea că centrul sarcinii ionului central nu mai corespunde cu centrul sarcinii atmosferei ionice și astfel ia naștere o forță electrică între ion și atmosferă. Cîmpul corespunzător acestei forțe este denumit cîmp de relaxare, iar forța este forța de relaxare F_R. Dar cîmpul aplicat exterior se exercită și asupra sarcinilor de semn opus, ceea ce înseamnă că ionul și atmosfera sa tind să se miște în direcții opuse. Deoarece atmosfera ionică este o sferă cu raza egală cu 100 Å, prin analogie cu fenomenul de electroforeză a particulelor coloidale, deplasarea atmosferei ionice poate fi asimilată cu un proces electroforetic, în care este antrenat și ionul central printr-o forță ce se numește forță electroforetică F_E. Aceste două forțe care se opun forței de migrare a ionului contribuie la scăderea vitezei de deplasare a unui ion ce migrează sub acțiunea unui cîmp electric.

Ținînd seama de cele arătate mai sus, se apreciază că forța electrică totală F, ce apare ca urmare a aplicării unui cîmp extern, asupra unui ion este :

$$F_{\text{total}} = F - (F_E + F_R) \qquad \text{(VI.9,1)}$$

în care F este forța de atracție a cîmpului asupra ionului, F_E forța electroforetică, iar F_R forța de relaxare.

Ca urmare, viteza de deplasare a ionilor (v_d) sub acțiunea celor trei forțe ce se aplică acestora va fi dată de expresia :

$$v_d = v_0 - (v_E + v_R) \qquad \text{(VI.9,2)}$$

9.1. *Calculul componentei electroforetice a fluxului.* În acord cu legile migrării, în cîmp electric, ionul central se va mișca cu viteza :

$$vR = ze_0F \qquad \text{(VI.9,3)}$$

iar atmosfera ionică se va mișca cu viteza contrară v_E. Deci, expresia corectată pentru viteza ionului va fi :

$$(v - v_E)R = ze_0F \qquad \text{(VI.9,4)}$$

pe cînd viteza atmosferei ionice va fi în mod similar egală cu :

$$v_ER = ze_0F \qquad \text{(VI.9,5)}$$

unde ze_0 este sarcina atmosferei ionice, egală dar de semn contrar cu aceea a ionului central. Ținînd seama de factorul Stokes R, ecuația (VI.9,5) devine :

$$v_E = \frac{ze_0F}{R} = \frac{ze_0F}{6\pi\eta r} \qquad \text{(VI.9,6)}$$

Dar cum în această ecuație, r reprezintă raza atmosferei ionice ($\varkappa^{-1}$), din teoria Debye-Hückel, se va putea scrie că :

$$v_E = \frac{ze_0F}{6\pi\eta}\varkappa \qquad \text{(VI.9,7)}$$

Această ecuație este expresia pentru contribuția forței electroforetice a atmosferei ionice asupra vitezei ionului central.

Pentru a trece de la viteza de deplasare a atmosferei la mobilitatea ionului, se rearanjează ecuația (VI.9,7) sub forma :

$$\frac{v_E}{F} = \frac{ze_0}{6\pi\eta}\varkappa$$

de unde se obține :

$$U = \frac{ze_0}{6\pi\eta}\varkappa \qquad \text{(VI.9,8)}$$

9.2. *Calculul componentei de relaxare a vitezei* (v_R). Pornind de la relația generală a vitezei : v = mobilitatea absolută × forța, se poate scrie pentru forța de relaxare următoarea relație :

$$v_R = U^0 F_R \qquad \text{(VI.9,9)}$$

în care U^0 este mobilitatea absolută a ionului. Ecuația arată că pentru calculul componentei de relaxare, problema rezidă deci în a determina pe F_R. Deoarece această forță este o consecință a asimetriei atmosferei ionice, trebuie să se stabilească o relație între F_R și o mărime ce caracterizează această asimetrie. Cea mai directă măsură a asimetriei atmosferei ionice este distanța (d) dintre sarcina ionului și centrul sarcinilor atmosferei asimetrice. Dar această distanță depinde de timpul de relaxare (θ) în care se formează sau se distruge atmosfera ionică.

Din cele prezentate mai sus reiese clar necesitatea calculării timpului de relaxare a atmosferei ionice, pentru determinarea gradului său de distorsie (asimetrie). Timpul de relaxare se calculează pornind de la relația Einstein-Smoluchowsky :

$$t = \Delta^2/2D \qquad \text{(VI.9,10)}$$

unde Δ este distanța medie care, în cazul de față, este egală cu lungimea Debye ($\varkappa^{-1}$).

Astfel, dacă un ion difuzează pe distanța $\varkappa^{-1}$, se poate considera că a pierdut atmosfera ionică, iar timpul necesar acestei difuzii este timpul de relaxare θ, fapt care poate fi exprimat de relația :

$$\theta = \frac{(\varkappa^{-1})^2}{2D} \qquad \text{(VI.9,11)}$$

Folosind pentru D relația lui Einstein (vezi mai departe ecuația (VI.12,11)) $D = UkT$, se obține :

$$\theta = \frac{(\varkappa^{-1})^2}{2UkT} \qquad \text{(VI.9,12)}$$

și punînd $U = 1/R$ (R fiind coeficientul Stockes),

$$\theta = R/2\varkappa^2 kT \qquad \text{(VI.9,13)}$$

Cunoscînd timpul de relaxare, este posibilă determinarea distanței ($v\theta$)

parcurse de ionul central în timpul 0, sub acțiunea unui cîmp exterior $\boldsymbol{E}$:

$$v0 = \frac{ze_0\boldsymbol{E}}{R}\,\frac{R}{2\varkappa^2 kT} = \frac{ze_0\boldsymbol{E}}{2\varkappa^2 kT} \qquad \text{(VI.9,14)}$$

Distorsia sau asimetria atmosferei ionice este caracterizată de raportul dintre drumul parcurs de ionul central în timpul de relaxare și raza atmosferei ionice, adică :

$$\frac{v0}{1/\varkappa} = v0\varkappa \qquad \text{(VI.9,15)}$$

În primă aproximație, $v0\varkappa$ este deci egală cu mărimea distorsiei

$$d = v0\varkappa = \frac{ze_0\boldsymbol{E}}{2\varkappa kT} \qquad \text{(VI.9,16)}$$

Forța de relaxare $\boldsymbol{F}_R$, care este zero cînd centrul sarcinii ionului central și al atmosferei ionice coincid, va fi diferită de zero și anume, va fi proporțională cu mărimea d.

Ținînd seama de această observație și de faptul că interacția dintre ionul central și atmosfera ionică $\boldsymbol{F}_c$ este exprimată de legea lui Coulomb :

$$\boldsymbol{F}_c = \frac{z^2e_0^2}{\varepsilon(1/\varkappa)^2} \qquad \text{(VI.9,17)}$$

forța de relaxare $\boldsymbol{F}_R$ este dată de relația :

$$\boldsymbol{F}_R = \boldsymbol{F}_c d = \frac{z^2e_0^2}{2\varepsilon(1/\varkappa)^2}\,\frac{ze_0\boldsymbol{F}}{\varkappa kT} = \frac{z^2e_0^2}{2\varepsilon kT}\,ze_0\varkappa\boldsymbol{F}$$

$$\boldsymbol{F}_R = \frac{z^3e_0^3\varkappa}{2\varepsilon kT}\,\boldsymbol{F} \qquad \text{(VI.9,18)}$$

În demonstrația precedentă s-a luat în considerare numai mișcarea ionului în direcția cîmpului exterior. Dar această mișcare direcționată este de fapt suprapusă peste mișcarea dezordonată a ionului (mișcarea browniană). Ca o consecință a acestei suprapuneri de mișcări, ionul central va efectua împreună cu atmosfera ionică o deplasare dezordonată.

Este meritul lui Onsager că a luat în considerare efectul acestui caracter dezordonat al mișcării atmosferei ionice asupra formei sale într-un timp mediu și deci și asupra timpului de relaxare. Rezultatul final al calculelor lui Onsager, bazate pe raționamentul de mai sus, a arătat că ecuația pentru $\boldsymbol{F}_R$ trebuie să fie modificată prin : a) introducerea factorului 1/3, în loc de 1/2 ; b) introducerea unui factor de corecție $\omega/2z^2$ care să țină seama de sarcina ionilor. Semnificația parametrului ω este dată de relația :

$$\omega = z_+z_-\,\frac{2q}{1+\sqrt{q}} \qquad \text{(VI.9,19)}$$

în care :

$$q = \frac{z_+ z_-}{z_+ + z_-} \frac{\lambda_+ + \lambda_-}{z_+ \lambda_+ + z_- \lambda_-} \qquad \text{(VI.9,20)}$$

Pentru electroliți simetrici z-z valenți, expresia pentru q este egală cu 1/2 și astfel ecuația pentru ω devine :

$$\omega = z^2 \frac{1}{1 + (1/\sqrt{2})} \qquad \text{(VI.9,21)}$$

Ca urmare, ecuația pentru F_R se poate scrie :

$$F_R = \frac{z^3 e_0^3 \varkappa}{3\,\varepsilon k T} \frac{\omega}{2z^2} F \qquad \text{(VI.9,22)}$$

sau :

$$F_R = \frac{z e_0^3 \varkappa \omega}{6 \varepsilon k T} F$$

Introducînd valoarea forței de relaxare F_R în ecuația pentru componenta vitezei de relaxare, v_R, se obține :

$$v_R = U^0 \frac{z e_0^3 \varkappa \omega}{6 \varepsilon k T} F \qquad \text{(VI.9,23)}$$

Cunoscînd valorile lui v_E și v_R, este posibil să se determine viteza globală v_a a ionului ce migrează sub influența unui cîmp extern :

$$v_a = v_0 - (v_E + v_R)$$

$$v_a = v_0 - \left(\frac{z e_0 \varkappa}{6 \pi \eta} F + \frac{U^0 z e_0^3 \varkappa \omega}{6 \varepsilon k T} F \right) \qquad \text{(VI.9,24)}$$

$$v_a = v_0 - \left(\frac{z e_0}{6 \pi \eta} + \frac{U^0 e_0^3 \omega z}{6 \varepsilon k T} \right) \varkappa F \qquad \text{(VI.9,25)}$$

Dacă această ecuație se împarte cu F, vom obține :

$$U = U^0 - \left(\frac{z e_0}{6 \pi \eta} + \frac{U^0 e_0^3 \omega z}{6 \varepsilon k T} \right) \varkappa \qquad \text{(VI.9,26)}$$

din care se observă că mobilitatea U a ionului depinde de $\varkappa^{-1}$, adică depinde de concentrație, așa cum s-a arătat empiric de către Kohlrausch. Astfel, dacă concentrația scade, raza atmosferei ionice $\varkappa^{-1}$ crește.

Din teoria Debye-Hückel se știe că la diluție infinită ($C \to 0$) și $\varkappa^{-1} \to \infty$ sau $\varkappa \to 0$. În aceste condiții termenii 2 și 3 ai ecuației (VI.9,26) devin zero, astfel că :

$$\lim_{C \to 0} U = U^0 \qquad \text{(VI.9,27)}$$

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde U^0 este mobilitatea absolută la diluție infinită, care este exprimată de mobilitatea Stokes, $U^0 = 1/6\pi\eta r$.

9.3. *Ecuația Debye-Hückel-Onsager.* Ținînd seama că dependența dintre conductivitatea echivalentă și mobilitate se poate exprima prin ecuația :

$$\Lambda_e = zF\,(U_+ + U_-) \tag{VI.9,28}$$

este posibil a deriva o ecuație pentru conductivitate, în care se ia în considerare efectul electroforetic și efectul timpului de relaxare, folosind rezultatele obținute în paragrafele precedente. Astfel, ecuația (VI.9,28) poate fi scrisă sub forma :

$$\begin{aligned}\Lambda_e = zF\left[U_+^0 - \varkappa\left(\frac{z_+e_0}{6\pi\eta} + \frac{z_+e_0^3\omega}{6\varepsilon kT}\,U_+^0\right)\right] + \\ + zF\left[U_-^0 - \varkappa\left(\frac{z_-e_0}{6\pi\eta} + \frac{z_-e_0^3\omega}{6\varepsilon kT}\,U_-^0\right)\right]\end{aligned} \tag{VI.9,29}$$

Pentru electroliți simetrici $z_+ = z_- = z$ și $z_+ + z_- = 2z$, astfel că ecuația de mai sus se reduce la :

$$\Lambda_e = zF\,(U_+^0 + U_-^0) - \left[\frac{ze_0F\varkappa}{6\pi\eta} + \frac{ze_0^3\omega\varkappa}{6\varepsilon kT}F(U_+^0 + U_-^0)\right] \tag{VI.9,30}$$

Deoarece $\Lambda_0 = zF(U_+^0 + U_-^0)$, se poate scrie că :

$$\Lambda_e = \Lambda_0 - \left[\frac{ze_0F\varkappa}{6\pi\eta} + \frac{ze_0^3\omega\varkappa}{6\varepsilon kT}\Lambda_0\right] \tag{VI.9,31}$$

Înlocuind pe $\varkappa$ cu valoarea sa din teoria Debye-Hückel :

$$\varkappa = \left[\frac{8\pi z^2e_0^2C}{\varepsilon kT}\right]^{1/2}\left[\frac{N}{1000}\right]^{1/2}$$

vom avea :

$$\Lambda_e = \Lambda_0 - \left(\frac{ze_0F}{6\pi\eta}\left[\frac{8\pi z^2e_0^2N}{1000\,\varepsilon kT}\right]^{1/2} + \frac{ze_0^3\omega}{6\varepsilon kT}\left[\frac{8\pi z^2e_0^2N}{1000\varepsilon kT}\right]^{1/2}\Lambda_0\right)\sqrt{C} \tag{VI.9,32}$$

care este ecuația Debye-Hückel-Onsager pentru un electrolit simetric. Dacă vom nota :

$$A = \frac{ze_0F}{6\pi\eta}\left[\frac{8\pi z^2e_0^2N}{1000\varepsilon kT}\right]^{1/2} \text{ și } B = \frac{ze_0^3\omega}{6\varepsilon kT}\left[\frac{8\pi z^2e_0^2N}{1000\varepsilon kT}\right]^{1/2} \tag{VI.9,33}$$

ecuația Onsager se poate scrie sub forma simplificată :

$$\Lambda_e = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{C} \tag{VI.9,34}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru soluțiile apoase, la care $\varepsilon = 78{,}54$ și $\eta = 0{,}0089$ poise, și pentru electroliți 1,1-valenți $z_+ = z_- = 1$, ecuația Onsager devine:

$$\Lambda_e = \Lambda_0 - (60{,}32 + 0{,}229\Lambda_0)\sqrt{C} \qquad \text{(VI.9,35)}$$

Onsager, folosind conceptul efectului de relaxare și al efectului electroforetic al atmosferei ionice, a putut să obțină prin calcul, o ecuație de aceeași formă cu relația empirică a lui Kohlrausch. Constantele A și B din ecuația Onsager sînt complet determinate de temperatura absolută, constanta dielectrică, viscozitatea solventului, valența electrolitului și constantele universale.

Deoarece mărimea $\varkappa$ în ecuația Debye-Onsager este definită de tăria ionică molară I, reiese clar că variația lui Λ cu $\sqrt{C}$ se obține ca o lege-limită, deoarece ambii termeni dependenți de concentrație cuprind pe $\varkappa$ la puterea întîi. Spre deosebire de legea-limită pentru coeficientul de activitate, legea-limită pentru conductivitate depinde nu numai de temperatură, constanta dielectrică și viscozitatea mediului, valența electrolitului, dar și de mobilitatea acestuia la diluție infinită. Deci, ea depinde de natura și valența ionilor. De menționat că fiind vorba de o lege-limită, este de așteptat ca ecuația Onsager să nu se aplice pentru concentrații mai mari de 0,005 M.

Onsager [26] a constatat o potrivire mai bună cu datele experimentale ale conductivității dacă se folosește o formulă modificată:

$$\Lambda_e = \Lambda_0 - (B\Lambda_0 + A)\sqrt{C} + bC \qquad \text{(VI.9,36)}$$

în care b este o constantă empirică.

O ecuație mult mai utilă a fost sugerată de Shedlovsky [27] care a observat că pentru cei mai mulți electroliți uni-univalenți valoarea lui Λ_0' calculată din ecuația lui Onsager:

$$\Lambda_e = \Lambda_0' - (B\Lambda_0' + A)\sqrt{C} \qquad \text{(VI.9,37)}$$

$$\Lambda_0' = \frac{\Lambda_e + A\sqrt{C}}{1 - B\sqrt{C}}$$

este liniară, funcție de concentrația C, pentru cei mai mulți electroliți tari:

$$\Lambda_0' = \Lambda_0 + aC \qquad \text{(VI.9,38)}$$

Îmbunătățind unii termeni ai relației, în special pe cei care se referă la mărimea finită a ionilor și la efectul electroforetic sau la timpul de relaxare, Pitts [28] a ajuns la o concordanță cu datele experimentale a ecuației teoretice Debye-Onsager, pînă la o concentrație egală cu 0,1 M.

Legea-limită a lui Debye-Onsager a fost verificată și în cazul solvenților neapoși cu o constantă dielectrică de cel puțin 30. Evident, în acest caz, diluția trebuie să fie foarte mare.

---

[27] T. Shedlovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1411 (1932).

[28] E. Pitts, *Proc. Roy. Soc.*, A 217, 43 (1953).

10. ECUAȚIILE FUOSS-ONSAGER PENTRU CONDUCTIVITATE

O îmbunătățire remarcabilă a teoriei lui Onsager asupra conductivității electrice a soluțiilor de electrolit a fost adusă de lucrările lui Fuoss și Onsager [29] și Fuoss [30,31]. În aceste lucrări se iau în considerare termeni superiori pentru corecția electroforetică și pentru mărimea finită a ionilor. De asemenea, se discută influența asocierii ionilor asupra conductivității precum și rolul efectului Einstein, al viscozității și al efectului presiunii osmotice. Ecuația generală pentru conductivitate, elaborată de Fuoss, are forma de mai jos :

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - S\sqrt{C} + \varepsilon C \log C + JC - \mathfrak{F}\Lambda_0 C + \mathcal{O}C^{3/2} \qquad \text{(VI.10,1)}$$

în care S este o mărime ce derivă din teoria inițială a lui Debye, $\mathfrak{F}$ un coeficient ce determină efectul viscozității, ε un coeficient ce depinde de constanta dielectrică, J un coeficient ce depinde de mărimea ionilor, iar $\mathcal{O}$ depinde de efectul osmotic.

Ecuația lui Fuoss este treapta ultimă a soluției unei probleme clasice, legată de explicarea conductivității electrice în soluții diluate de electrolit, la care în mod efectiv au lucrat diverși fizico-chimiști timp de un secol.

Modelul atmosferei ionice aplicat în teoria Debye-Onsager asupra conductivității electroliților tari nu poate (din motivele arătate mai înainte) fi aplicat soluțiilor concentrate. Structura soluțiilor saturate de electrolit poate fi presupusă a fi similară mai mult cu cea a sărurilor topite decît cu cea a apei. Astfel, în acord cu Fuoss și Onsager, teoria soluțiilor concentrate trebuie să se dezvolte pornind de la structura sărurilor topite.

Structura sărurilor topite și a soluțiilor concentrate de electrolit este carecum asemănătoare cu structura rețelei cristaline a sării solide cristalizate.

Cu cît soluția este mai concentrată, cu atît mai mult ea poate fi considerată, din punct de vedere structural, ca fiind alcătuită din molecule de apă ce sînt localizate între ioni ce sînt aranjați în mod asemănător cu rețeaua cristalină din care provin. Structura celor mai concentrate soluții poate fi considerată ca fiind de fapt aceea a rețelei cristaline slăbită puțin de moleculele de apă. Acestei imagini a structurii soluțiilor concentrate de electroliți, total diferită de aceea a soluțiilor diluate, îi corespunde o lege a rădăcinii cubice a concentrației, așa cum s-a arătat mai înainte. Datorită complexității structurii soluțiilor concentrate, cu toate eforturile de pînă acum, nu a fost elaborată o teorie unitară a conductivității electrice în aceste medii.

11. APLICAȚII ALE TEORIEI DEBYE-ONSAGER ASUPRA CONDUCTIVITĂȚII

11.1. *Efectul lui Wien.* Prin mărirea intensității cîmpului electric pînă la zeci și sute de mii de volți pe centimentru, conductivitatea Λ_c crește, iar la limită devine egală cu Λ_0.

---

[29] R. M. Fuoss, L. Onsager, *J. Phys. Chem.*, **61**, 668 (1957); **62**, 1339 (1958); **66**, 1722 (1962); **67**, 621 (1963); **68**, 1 (1964); **69**, 258 (1965).

[30] R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 3163 (1958); **81**, 2659 (1959).

[31] R. M. Fuoss, „Chemical Physics of Ionic Solutions", Cap. 20, ed. B. E. Conway, R. G. Barradas Wiley, N. Y., 1966.

Creșterea conductivității electrice prin mărirea tensiunii cîmpului pînă la zeci și sute de mii de volți pe centimetru este cunoscută sub denumirea de efectul lui Wien [32].

Prima ipoteză emisă pentru a explica acest efect constă în aceea că în soluție se degajă o cantitate însemnată de căldură și, în urma acestui fapt, crește conductivitatea electrică. Totuși, conform calculelor, cantitatea căldurii degajate este insuficientă pentru ca să ridice considerabil conductivitatea electrică.

Odată cu aplicarea metodei măsurării în impuls a conductivității electrice, care permite să se facă măsurătoarea într-un timp foarte scurt (de ordinul 10^{-6}s), s-a constatat o cantitate neînsemnată a căldurii degajate în proces, dovedindu-se astfel și pe cale experimentală că variația conductivității electrice nu poate fi explicată prin ridicarea temperaturii.

Această schimbare se explică prin aceea că la o intensitate mare a cîmpului, ionul se mișcă mult mai repede decît se formează atmosfera ionică. În astfel de condiții, ionul părăsește atmosfera sa ionică, iar atmosfera ionică din jurul ionului nu va reuși să se reformeze. Astfel, este normal ca în absența atmosferei ionice să nu mai apară atît frînarea care depinde de timpul de relaxare cît și frînarea care depinde de efectul electroforetic. Deci, se observă numai mobilitatea care este specifică ionului în absența atmosferei ionice ($\Lambda_e = \Lambda_0$).

11.1.1. *Efectul lui Wien în soluțiile electroliților slabi.* Creșterea conductivității electrice odată cu mărirea intensității cîmpului electric se observă nu numai în soluțiile electroliților tari, dar și în soluțiile electroliților slabi. În soluțiile electroliților slabi, efectul Wien apare chiar mai puternic decît în soluțiile electroliților tari. Explicația acestei dependențe se bazează pe următoarele motive. Mai întîi se presupune că echilibrul dintre ioni și molecule este încălcat deoarece în mișcarea cu viteză mare, ionii interacționează mai greu pentru a forma molecule, iar în urma acestui fapt echilibrul se deplasează în partea formării ionilor.

Raportul dintre constanta de disociere K_H la tensiunea H și constanta K, în absența cîmpului electric, poate fi reprezentată prin ecuația :

$$K_H/K = 1 + b + b^2/2 \qquad \text{(VI.11,1)}$$

unde :

$$b = 9{,}6\, H/(\varepsilon T)^2 \qquad \text{(VI.11,2)}$$

Deosebirea dintre mărimea efectului Wien pentru electroliții tari și respectiv slabi prezintă un mare interes, deoarece în acest fel este posibil să se deosebească electrolitul slab de cel tare.

11.2. *Efectul Debye-Falkenhagen.* Efectul Debye-Falkenhagen [33,34] constă în faptul că într-un cîmp de frecvență foarte înaltă conductivitatea electrică a soluțiilor de electroliți crește. Efectul Debye-Falkenhagen a fost prezis de autori pe baza teoriei lui Debye, iar experiențele au confirmat pe deplin presupunerile lor teoretice.

În cîmpul de frecvență înaltă ionul nu pleacă departe de centrul atmosferei ionice, dar tot timpul suferă mișcări oscilatorii foarte rapide. De aceea, nu se poate produce asimetrizarea atmosferei ionice și deci nici efectele timpului de relaxare. Deoarece în acest caz se păstrează efectul

[32] M. Wien, *Ann. Phys.*, **83**, 327 (1927); **85**, 795 (1928).

[33] P. Debye, H. Falkenhagen, *Phys. Z.*, **29**, 212; 401 (1928); *Z. Elektrochem.*, **34**, 562 (1928).

[34] H. Falkenhagen, „Elektrolyte", Leipzig, 1953.

electroforetic, conductibilitatea electrică se mărește cu mult mai puțin decît în cazul efectului Wien. Creșterea conductivității electrice este funcție de frecvența cîmpului electric.

12. ECUAȚIILE DIFUZIEI ȘI ALE CONDUCȚIEI ELECTRICE ÎN SOLUȚII DE ELECTROLIȚI

12.1. *Ecuația Einstein asupra difuziei.* Relația Einstein se stabilește între mobilitate și coeficientul de difuzie [35].

Așa cum s-a arătat mai înainte, difuzia rezultă din mișcarea dezordonată a ionilor, iar migrarea este o mișcare direcționată de forța cîmpului electric. Ambele procese sînt ireversibile și de aceea nu li se poate aplica termodinamica sau statistica proceselor de echilibru. Se poate imagina totuși o stare de pseudoechilibru, atunci cînd cele două procese sînt opuse și au aceeași valoare. Într-o asemenea situație se poate considera că în lipsa cîmpului electric fluxul de difuzie este o expresie a primei legi a lui Fick: $J_D = -D\,\mathrm{d}C/\mathrm{d}x$, iar în prezența cîmpului electric $\boldsymbol{E}$ viteza ionilor va fi exprimată de produsul dintre mobilitatea U^0 și intensitatea cîmpului electric $\boldsymbol{E}$: $v = U^0\boldsymbol{E}$.

Viteza ionilor va putea fi folosită la exprimarea densității de curent i prin ecuația cunoscută:

$$i = zFCv \qquad \text{(VI.12,1)}$$

iar fluxul de conducție J_c poate fi exprimat de raportul:

$$J_c = i/zF = Cv \qquad \text{(VI.12,2)}$$

Ținînd seama de (VI.12,1), (VI.12,2) devine:

$$J_c = Cv$$

Deoarece mobilitatea U^0 este exprimată de raportul:

$$U^0 = v/\boldsymbol{E} \qquad \text{(VI.12,3)}$$

fluxul de conducție va deveni:

$$J_c = CU^0\boldsymbol{E} \qquad \text{(VI.12,4)}$$

Dacă se consideră că fluxul de conducție compensează fluxul de difuzie, se poate scrie relația:

$$J_D + J_c = 0 \qquad \text{(VI.12,5)}$$

sau, ținînd seama de expresia pentru aceste fluxuri:

$$-D\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x} + CU^0\boldsymbol{E} = 0$$

de unde: $$\mathrm{d}C/\mathrm{d}x = CU^0\boldsymbol{E}/D \qquad \text{(VI.12,6)}$$

Relația (VI.12,6) poate corespunde unei stări de echilibru deoarece nu există un flux sau transport net de ioni în soluția de electrolit. În această situație se poate folosi ecuația lui Boltzmann, deoarece atunci cînd cîmpul variază în direcția x, concentrația ionilor la distanța x este dată de relația:

$$C = C_0 \mathrm{e}^{-U/kT} \qquad \text{(VI.12,7)}$$

unde U este energia potențială a ionilor în cîmpul aplicat iar C_0 concentrația acestora în zona în care energia potențială este zero. Dacă se diferen-

[35] A. Einstein, *Ann. Phys.*, 19, 289 (1906).

ţiază ecuaţia (VI.12,7) în raport cu x, se obţine :

$$\frac{dC}{dx} = -C_0 e^{-U/kT} \frac{1}{kT} \frac{dU}{dx} = \frac{C}{kT} \frac{dU}{dx} \qquad \text{(VI.12,8)}$$

Prin definiţie, forţa E este exprimată de raportul :

$$E = -dU/dx \qquad \text{(VI.12,9)}$$

şi astfel ecuaţia (VI.12,8) poate fi scrisă sub forma :

$$dC/dx = (C/kT)E \qquad \text{(VI.12,10)}$$

Dacă se compară ecuaţia (VI.12,6) cu ecuaţia (VI.12,10) se obţine :

$$U^0/D = 1/kT \text{ sau } D = U^0 kT \qquad \text{(VI.12,11)}$$

Aceasta este ecuaţia lui Einstein şi arată dependenţa dintre constanta de difuzie şi mobilitatea ionilor. Cu ajutorul acestei relaţii se pot stabili alte dependenţe între difuzie şi migrare. Astfel, menţionăm : determinarea coeficientului fenomenologic nedeterminat B din valcarea coeficientului de difuzie $D = BRT$, determinarea ecuaţiei Stokes-Einstein care arată dependenţa între coeficientul de difuzie şi viscozitate şi determinarea ecuaţiei Nernst-Einstein care arată dependenţa între conductanţă şi difuzie.

12.2. *Determinarea coeficientului fenomenologic B.* La paragraful referitor la difuzie s-a arătat că relaţia fenomenologică pentru coeficientul de difuzie este de forma :

$$D = BRT \qquad \text{(VI.12,12)}$$

în care B este un coeficient nedeterminat. Dacă se înlocuieşte în această relaţie D cu valoarea dată de ecuaţia lui Einstein, se obţine :

$$BRT = U^0 kT \qquad \text{(VI.12,13)}$$

Ţinînd seama că valoarea lui $k = R/N$, se va putea scrie pentru B :

$$B = U^0 kT/RT = U^0 N \qquad \text{(VI.12,14)}$$

de unde se vede că valoarea coeficientului fenomenologic B este dată de raportul între mobilitatea ionului şi numărul lui Avogadro.

12.3. *Ecuaţia Stokes-Einstein* [36]. În procesul de difuzie se consideră drept forţă motrice, care operează asupra particulelor, gradientul de potenţial chimic ($d\mu/dx$) care produce un flux J. Fluxul J este viteza v de deplasare a particulelor care difuzează. Deoarece această viteză are o valoare staţionară, forţa de difuzie trebuie să fie opusă şi egală cu forţa rezistivă. Aceasta din urmă nu este altceva decît rezistenţa vîscoasă Stokes, $6\pi r\eta v$. În consecinţă, se poate scrie dependenţa :

$$-d\mu/dx = 6\pi r\eta v \qquad \text{(VI.12,15)}$$

În continuare, dacă definim mobilitatea absolută pentru particule ce difuzează, prin raportul între viteza v şi forţa de deplasare ($-d\mu/dx$) vom avea :

$$U_{abs} = \frac{v}{-d\mu/dx} = \frac{v}{6\pi r\eta v} = \frac{1}{6\pi r\eta} \qquad \text{(VI.12,16)}$$

Folosind ecuaţia lui Einstein, se poate scrie :

$$U^0 = D/kT \qquad \text{(VI.12,17)}$$

[36] W. Sutherland, *Phyl. Mag.*, 9, 781 (1905).

ceea ce permite a obține pe D funcție de curgerea vîscoasă, prin înlocuirea valorii mobilității absolute U_{abs} din (VI.12,16) în (VI.12,17):

$$D = kT/6\pi r\eta \qquad \text{(VI.12,18)}$$

Aceasta este relația Stokes-Einstein, cu ajutorul căreia se poate determina valoarea constantei Boltzmann și a numărului lui Avogadro, dacă se cunoaște valoarea coeficientului de viscozitate η.

12.4. *Ecuația Nernst-Einstein.* Dacă se ia în considerare un electrolit z-z valent, se poate exprima conductivitatea echivalentă funcție de mobilitățile ionilor, în conformitate cu ecuația :

$$\Lambda_e = z_i e_0 F(U_+ + U_-) \qquad \text{(VI.12,19)}$$

Ținînd seama de ecuația lui Einstein, se poate scrie că :

$$U_+ = D_+/kT \text{ și } U_- = D_-/kT \qquad \text{(VI.12,20)}$$

În felul acesta, ecuația conductivității echivalente devine :

$$\Lambda_e = \frac{z_i e_0 F}{kT}(D_+ + D_-) \qquad \text{(VI.12,21)}$$

Această relație este cunoscută ca ecuația Nernst-Einstein, care arată că există posibilitatea determinării coductivității echivalente dacă se cunoaște valoarea constantei de difuzie a ionilor individuali.

O formă mult mai folosită a ecuației lui Nernst-Einstein se obține prin multiplicarea numărătorului și numitorului cu numărul lui Avogadro :

$$\Lambda_e = \frac{z_i F^2}{RT}(D_+ + D_-) \qquad \text{(VI.12,22)}$$

12.5. *Ecuația Nernst-Planck.* În cazul transportului prin migrare și difuzie se poate deduce o ecuație care descrie fluxul total al speciilor sub acțiunea forței motrice de difuzie (gradientul de potențial chimic $d\mu/dx$) și a forței motrice pentru migrare (gradientul de potențial electric $zF(d\varphi/dx)$) sau, cu alte cuvinte, forța motrice totală a unui potențial electrochimic ($\bar{\mu}$) ($zF\varphi + \mu = \bar{\mu}$).

Această ecuație, cunoscută sub denumirea de ecuația Nernst-Planck, are forma următoare :

$$J = \frac{DC}{RT} zF \frac{d\varphi}{dx} - D\frac{dC}{dx} \qquad \text{(VI.12,23)}$$

în care primul termen reprezintă contribuția gradientului electrostatic, iar al doilea termen, contribuția gradientului de potențial chimic. Această ecuație prezintă interes în electrochimie deoarece, de exemplu, poate explica electrodepunerea metalelor din complecși încărcați negativ, $Ag(CN)_2^-$. Deplasarea acestor ioni nu poate fi explicată numai pe baza acțiunii cîmpului electric, deoarece acesta va îndepărta de catod anionul $Ag(CN)_2^-$. Astfel, dacă gradientul de concentrație al acestor ioni, în direcția normală pe aceea a sursei de electroni, este astfel încît termenul al doilea al ecuației Nernst-Planck să fie mai mare ca primul, atunci fluxul ionilor $Ag(CN)_2^-$ este opus direcției gradientului de concentrație, adică se va îndrepta spre electrodul încărcat negativ.

12.6. *Legea lui Walden.* Pe baza datelor experimentale, Walden [37] a arătat că dacă raza ionului ce se deplasează prin migrare este aceeași, în solvenți de viscozitate diferită, se obține relația empirică :

$$\Lambda_e \eta = [\text{const.}] \qquad \text{(VI.12,24)}$$

adică produsul dintre conductivitatea echivalentă și viscozitate trebuie să fie o constantă, la o temperatură dată. Cîteva date experimentale care verifică această relație sînt prezentate în tabelul VI.8. Din tabel se vede că legea Walden are o aplicabilitate bună, mai ales pentru solvenți organici și ioni mari.

TABELUL VI.8

Verificarea legii Walden pentru KI în diferiți solvenți, la 25°C

Solventul	Λ_e	η	$\Lambda_e\eta$
Bioxid de sulf	265	0,00394	1,044
Acetonitril	198,2	0,00345	0,684
Acetonă	185,5	0,00316	0,586
Nitrometan	124	0,00611	0,758

Expresia legii Walden poate fi regăsită pornind de la ecuațiile Stokes-Einstein și Nernst-Einstein, eliminînd coeficientul de difuzie din aceste două ecuații, în felul următor :

$$D = \frac{kT}{6\pi r\eta} = \frac{RT}{z_i F^2}\Lambda_e \qquad \text{(VI.12,25)}$$

sau :

$$\Lambda_e = \frac{zF^2kT}{6\pi RT}\frac{1}{r\eta} \qquad \text{(VI.12,26)}$$

Deoarece $F = Ne$ și $k/R = 1/N$, vom avea :

$$\Lambda_e = \frac{zeF}{6\pi}\frac{1}{r\eta} \qquad \text{(VI.12,27)}$$

sau :

$$\Lambda_e \eta = \text{const.}/r \qquad \text{(VI.12,28)}$$

Această ecuație arată că dacă r este constant în diferiți solvenți, ea este expresia legii empirice a lui Walden.

13. CONDUCȚIA ANORMALĂ A PROTONILOR

Valoarea conductivității echivalente a ionilor în soluții apoase este de 30—80 $\Omega^{-1}\cdot cm^2\cdot echiv^{-1}$, cu excepția ionilor de hidrogen și a ionilor OH^-, care au o conductivitate mult mai mare ($\lambda^0_{H^+} = 350\ \Omega^{-1}\cdot cm^2\cdot echiv^{-1}$ și $\lambda^0_{OH^-} = 199\ \Omega^{-1}\cdot cm^2\cdot echiv^{-1}$).

Valoarea ridicată a conductanței protonilor nu poate fi explicată pe baza faptului că ei au o rază foarte mică, deoarece se știe că protonul este puternic solvatat sub forma ionului de hidroniu H_3O^+, avînd astfel o rază comparabilă cu aceea a ionilor de sodiu sau potasiu. De asemenea, nu poate fi dată o explicație pe baza migrării hidrodinamice, deoarece atunci ar trebui ca valorile conductivității să fie similare cu cele ale ionilor de mărime similară cu ionul de hidroniu. De aici se poate trage concluzia că migrarea protonilor este anormală și mecanismul conducției este specific lor.

[37] P. Walden, H. Ulich, G. Busch, *Z. phys. Chem.*, **123**, 429 (1926).

Cu toate că natura specifică a mecanismului conducției este pe deplin acceptată, caracteristicile complete nu sînt bine cunoscute nici astăzi. Din acest motiv, există mai multe teorii cu privire la conducția electrică a H^+.

Conway prezintă pe larg, într-o monografie[38], aceste teorii privitoare la conducția protonului.

Cea mai răspîndită teorie privitoare la mobilitatea H^+ și OH^- este aceea a lui Bernal și Fowler[39], care au arătat, pentru prima oară, că mecanismul acestui proces se desfășoară în două etape consecutive : a) transferul protonic printr-un proces de tunelare și b) rotația moleculei de apă. Ei au presupus că transferul protonic are loc cînd configurația moleculei de apă adiacentă ionului de hidroniu H_3O^+ este favorabilă. Practic, aceasta implică o orientare a unei molecule în apă în care orbitalele asociate cu perechea de electroni liberi sînt îndreptate spre un proton din H_3O^+, ca de exemplu în complexul $H_9O_4^+$.

TABELUL VI.9

Conductivitatea echivalentă la diluție infinită a HCl și LiCl în diferiți solvenți la 20°C [39]

Conductivitatea $\Omega^{-1}\cdot cm^2\cdot echiv^{-1}$	Solventul			
	apă	metanol	etanol	n-propanol
HCl	426,2	192	84,3	22
LiCl	115	90,9	38,8	18

În alți solvenți, mobilitatea anormală a protonului se menține, dar mult mai diminuată decît în cazul apei, așa cum se vede în tabelul VI.9. Se observă din tabel că în n-propanol conductanța anormală a protonului este aproape zero. În amestecurile alcool-apă, ea descrește odată cu creșterea concentrației în alcool.

14. CONDUCTIVITATEA SĂRURILOR TOPITE

Sărurile topite sînt considerate ca rețele cristaline puternic dezordonate, cu un număr mare de defecte, independente de temperatură, ceea ce le conferă o structură cu goluri.

Sărurile topite simple sînt buni conductori electrici. De exemplu, KCl la 800°C are o conductivitate specifică $\varkappa = 2{,}24\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$, față de $\varkappa = 0{,}10\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ pentru soluția de KCl 1 N la 20°C. Deci conductanța sărurilor topite este de 20—100 ori mai mare decît a soluțiilor apoase de electrolit.

Sărurile topite se comportă, din punct de vedere al conducției electrice, în mod asemănător cu soluțiile de electrolit (transportul, în ambele cazuri, se face prin ioni) și din acest motiv mărimile legate de conducția electrică sînt aceleași în ambele cazuri. Pentru săruri topite procesul de

[38] B. E. Conway, „Proton Solvation and Proton Transfer Processes in Solutions", în „Modern Aspects of Electrochemistry", vol. 3, ed. J. O'M Bockris, B. E. Conway, London, 1964, p. 43.

[39] Bernal, Fowler, *J. Chem. Phys.*, 1, 515 (1933).

conducție este pur ionic, deoarece aceste sisteme sînt ionice pure (nu există învelișul de solvatare).

Măsurătorile experimentale efectuate în acești electroliți au arătat că pentru un domeniu limitat de tepmperatură (sub 40°C) există o dependență liniară a conductivității echivalente față de temperatură.

Pentru intervale mai mari de temperatură s-a observat o dependență liniară între $\log \Lambda_e$ și $1/T$, fapt care permite utilizarea ecuației de tip Arrhenius pentru topiturile ionice pure:

$$\Lambda_e = A_1 e^{-E_1/RT} + A_2 e^{-E_2/RT} \qquad \text{(VI.14,1)}$$

unde E_1 și E_2 sînt energiile de activare pentru migrarea cationilor și anionilor. Deci în săruri topite, mecanismul conducției electrice se consideră a fi prin migrarea ionilor.

15. CONDUCTIVITATEA ELECTROLIȚILOR SOLIZI

15.1. *Conductivitatea corpurilor solide.* Într-un corp solid, sarcinile electrice se pot deplasa sub influența unui cîmp electric fie cu, fie fără transfer simultan de materie. În primul caz se distinge conducția ionică, iar în cel de-al doilea caz, conducția electronică a solidelor.

Domeniul conductivității la conductorii ionici este dat de extremele: Ag_2S 500 $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ la 20°C și NaCl 10^{-20} $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ la 20°C. Acest tip de conducție crește semnificativ cu temperatura.

Și la conductorii ionici solizi, conducția în cîmp electric poate să aibă ca efect descompunerea conductorului și implicit transformările ireversibile ale caracteristicilor lor electrice. Acest mod de conducție poate fi adesea pus în evidență prin apariția unui potențial de descompunere care totuși, uneori, este mascat de redifuzia depozitului de la electrozi înapoi în masa corpului solid sau prin depunere filamentară, care poate produce o scurtcircuitare a materialului.

La conductorii solizi ionici se aplică legile lui Faraday și se pot determina numerele de transport ale cationilor și anionilor. Există conductori ionici solizi unipolari care au numai numere de transport cationice sau

TABELUL VI.10

Numere de transport pentru conductori ionici solizi

Conductorul ionic	Temperatura °C	t_+	t_-	Tipul de conductor
AgCl	20—350	1,00	0,00	unipolar
CuI	440—535	1,00	0,00	unipolar
CuI	400—440	1,00	0,00	unipolar
PbF_2	200	0,00	1,00	unipolar
$PbBr_2$	250—365	0,00	1,00	unipolar
	100	0,00	1,00	unipolar
	155	0,004	0,996	bipolar
PbI_2	270	0,4	0,6	bipolar
	376	0,92	0,08	bipolar

numai anionice și conductori ionici solizi bipolari care au atît numere de transport cationice cît și anionice. Cîteva exemple de acest gen sînt prezentate în tabelul VI.10.

În sfîrșit, amintim unii conductori solizi care se caracterizează prin conducție electronică la temperaturi ridicate (SiC, CuO, CdS) sau prin conducție mixtă, ionică și electronică, ca de exemplu sulfura de argint nestoechiometrică βAg_2S. La sulfura de argint cu conducție mixtă, conductivitatea electronică depinde de temperatură și de curentul de electroliză. Astfel, de exemplu, la 170°C conductivitatea electronică reprezintă 18,8% din conductivitatea generală, iar la 100°C ea reprezintă numai 10,1%

15.2. *Mecanismul clasic al conducției la electroliți solizi.* S-a observat că halogenurile de argint, halogenurile alcaline și unii oxizi ai metalelor alcalinoteroase prezintă, la temperaturi ridicate, fenomenul de conducție ionică. S-a observat de asemenea, că mici cantități de Ag^+ interstițial permit o anumită mobilitate a lor la temperaturi ridicate chiar în absența cîmpului electric. De exemplu, $\varkappa_{AgI} = 1{,}33\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ la 150°C.

Fenomenul de conducție ionică a curentului electric în electroliți solizi poate fi explicat numai prin existența defectelor pe care le au rețelele cristaline ale acestor substanțe. La halogenurile alcaline, conductanța se datorează defectelor de tip Schottky.

Pentru calculul curentului ionic în electroliții solizi se presupune că la temperatură ridicată există o mobilitate a ionilor în absența cîmpului electric. Această mobilitate ia forma migrării ionilor din pozițiile adiacente în vacanțe. S-a constatat că la temperaturi ridicate există o distribuție statistică a defectelor în cristal. Numărul de defecte N astfel create pe unitatea de volum va fi dat de o ecuație de tip Boltzman :

$$N = N_0 \exp\left[-E'/kT\right] \qquad \text{(VI.15,1)}$$

în care N_0 este numărul total de ioni, iar E' energia de activare necesară pentru crearea unei vacanțe sau a unui ion interstițial.

Probabilitatea migrării unitare a unui ion sau a unei vacanțe în unitatea de timp este :

$$W = \nu \exp\left[-E/kT\right] \qquad \text{(VI.15,2)}$$

unde ν este frecvența de vibrație a ionului, iar E energia de activare pentru procesul de migrare.

La aplicarea unui cîmp electric conductorul electrolitic solid, această barieră de energie va fi scăzută sau mărită cu cantitatea $aeE/2$, unde $a/2$ este distanța dintre doi ioni, așa cum se vede în figura VI.13, iar E este intensitatea cîmpului electrostatic aplicat. Frecvența de migrare este deci micșorată în direcția opusă cîmpului și mărită în direcția cîmpului :

$$W_{\underleftarrow{E}} = \nu \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] \exp\left[\frac{aeE}{2kT}\right] \qquad \text{(VI.15,3)}$$

$$W_{\underrightarrow{E}} = \nu \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] \exp\left[-\frac{aeE}{2kT}\right] \qquad \text{(VI.15,4)}$$

deci creșterea probabilității migrării (W') sub influența cîmpului dacă se ține seama de (VI.15,2) va fi :

$$W' = W_{\underrightarrow{E}} - W_{\underleftarrow{E}} = W\left\{\exp\left[\frac{aeE}{2kT}\right] - \exp\left[\frac{-aeE}{2kT}\right]\right\} \qquad \text{(VI.15,5)}$$

Dacă $aeE \ll kT$, funcția exponențială poate fi dezvoltată în serie, din care luînd numai primul termen se obține :

$$W' = W\, aeE/kT \qquad \text{(VI.15,6)}$$

care arată că atunci cînd un ion se mișcă spre o vacanță adiacentă în direcția cîmpului, se transportă o sarcină e pe distanța a.

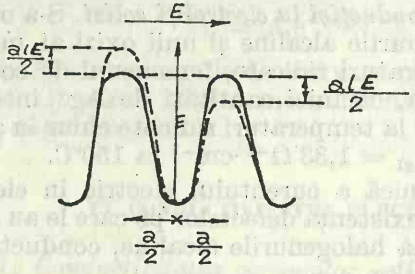


Fig. VI.13. — Modelul energetic al conducției în electroliți solizi.

În acord cu ecuația $N = N_0 \exp[-E'/kT]$ și luînd valoarea lui $W' = W\, aeE/kT$, se obține valoarea curentului ionic pe unitatea de suprafață :

$$i = NWa^2e^2E/kT \qquad \text{(VI.15,7)}$$

De aici se poate deduce ușor că valoarea conductivității ($\varkappa$) este :

$$\varkappa = NWa^2e^2/kT = \text{const. exp} - ((E'/a) + E)/kT \qquad \text{(VI.15,8)}$$

dacă se presupune că migrează numai speciile ionice. Din această ecuație se vede că log $\varkappa$ depinde liniar de $1/T$, ceea ce s-a observat experimental.

Un interes deosebit s-a manifestat în timpul din urmă pentru electroliții solizi, atît pentru că ei pot conduce la rezolvarea unor probleme științifice interesante, legate de aspectele termodinamice și cinetice ale structurilor solide, cît și din punct de vedere aplicativ, deoarece aceste corpuri pot fi utilizate în industria bateriilor electrochimice sau a catalizatorilor, la obținerea de rezistori variabili, elemente de memorie, dispozitive termoelectrice, dispozitive de purificare a aerului sau dispozitive de control al compoziției lichidelor și gazelor [40].

15.3. *Conductori ionici rapizi.* Conductorii ionici solizi pot fi împărțiți în trei grupe principale [41] : a) compuși stoechiometrici (AgI) ; b) compuși nestoechiometrici (βAl_2O_3) ; c) compuși dopați (ZrO_2 dopat cu CaO).

În grupele a) și b) există mult mai multe locuri echivalente pentru ionii mobili decît ioni, iar aceste locuri fac parte intrinsecă din structura cristalului.

Grupa c) cuprinde acele structuri ale căror defecte sînt create cu ajutorul dopajului. Materialele din această grupă sînt conductori ionici rapizi numai la temperaturi ridicate, în contrast cu materialele din grupele a) și b), așa cum se poate observa din figura VI.14.

Figura VI.14 compară conductivitățile conductorilor clasici cu cele ale conductorilor rapizi, funcție de temperatură. Observația principală este că în cazul conductorilor ionici rapizi, pantele curbelor sînt mici și la

[40] R. A. Huggins, *Electrochim. Acta*, 22, 773 (1977).
[41] M. S. Whittingham, *Electrochim. Acta*, 20, 575 (1975).

temperatură scăzută și că acești conductori, aproape în totalitatea lor, conțin argint în constituție.

Mecanismul mișcării rapide a ionilor în solide nu este încă bine cunoscut, cu toate eforturile depuse pînă în prezent. Totuși, se pare că mode-

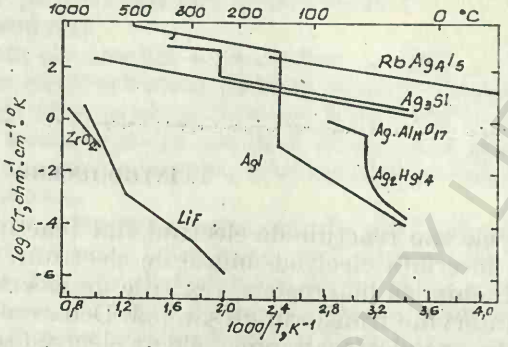


Fig. VI.14. — Conductivitatea ionică a electroliților solizi rapizi față de un electrolit ionic obișnuit (LiF).

lele bazate pe defectele de punct, menționate de noi mai înainte, nu pot fi capabile să explice comportarea acestor materiale înalt „defective". Noile teorii iau în considerare interacțiile dintre defecte, însă ele trebuie să se bazeze pe date experimentale sigure.

Recent, s-a depus un mare efort experimental pentru a găsi noi materiale cu caracter de conductor ionic rapid și de a utiliza cele mai adecvate tehnici experimentale pentru studiul lor [41,42].

În tabelul VI.11 se prezintă unii conductori ionici solizi care prezintă transformări de fază de tip ordine-dezordine, la temperaturi scăzute și respectiv, la temperaturi ridicate. Temperatura de tranziție a acestor faze reprezintă și schimbarea conducției lente în conducție rapidă. De asemenea, din tabel se observă că Ag_4RbI_5 este corpul solid cu conductivitatea ionică cea mai mare.

TABELUL VI.11

Materialul	Temperatura de tranziție °C
CuBr	469
CuI	407
$CuCrS_2$	402
Ag_3CrS_2	397
Ag_3SI	235
AgS	179
Ag_2Fe	150
AgI	146
Ag_2Se	133
Cu_2Se	110
Cu_2S	91
Cu_2HgI_4	67
Ag_2HgI_4	50
Ag_4KI_9	—136
Ag_4RbI_5	—155

Menționăm că studiile noi, privitoare la conductorii ionici rapizi, au condus la obținerea de materiale bune conductoare, cu structură ce conține tunele sau canale parțial umplute, dintre care menționăm $Na_{0,6}WO_3$, $Na_xV_2O_3$, Na_3WO_4, și de asemenea cu structuri în strate asemănătoare structurii grafitului sau cu structuri care pot fi intercalate în donori de electroni, inclusiv NH_3 [41].

O tratare completă privind mecanismul conducției ionice, proprietățile structurale precum și alte proprietăți fizice ale electroliților rapizi este prezentată de Funke [43], iar Kornishev și Vorotyntsev [44] au prezentat recent o teorie originală privind conducția și fenomenele legate de sarcina spațială și electroliții solizi.

[42] W. van Gool, „Fast Ion Transport in Solide State, Batteries and Devices", Nord Holland, Amsterdam, 1973.

[43] K. Funke, „AgI Type Solid Electrolytes", în *Progress in Solid State Chemistry*, **11**, 345 (1976).

[44] A. A. Kornishev, M. A. Vorotyntsev, *Electrochim. Acta*, **26**, 303 (1981).

Capitolul VII

CINETICA PROCESELOR DE ELECTROD

1. INTRODUCERE

Procesele sau reacţiile de electrod sînt reacţii chimice heterogene, care au loc la interfaţa electrod-soluţie de electrolit. Spre deosebire de celelalte reacţii chimice heterogene, reacţiile de electrod au cel puţin o etapă în care intervine transferul de sarcină. Deoarece transferul de sarcină implică întotdeauna electronii, procesele de electrod se caracterizează prin transfer de electroni de la o substanţă (R) ce se oxidează la o substanţă (O) ce se reduce.

Astfel, reacţiile de electrod sînt procese redox de tipul:

$$O + ne \rightleftharpoons R$$

în care cel puţin un component trebuie să se găsească în formă ionică. Pentru exemplificare, dăm următoarele tipuri de reacţii electrodice:

a) degajarea electrochimică a gazelor:

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

b) depunerea electrochimică a metalelor:

$$Me^{z+} + ze \rightarrow Me$$

c) depunerea electrochimică a sărurilor solide:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl + e$$

d) reacţii de transfer electronic:

$$Ce^{++++} + e \rightleftharpoons Ce^{+++}$$

e) reacţii electrochimice complexe: reducerea sau oxidarea substanţelor organice.

Cinetica proceselor de electrod are ca obiect atît explicarea mecanismului reacţiilor electrodice şi stabilirea secvenţei reacţiilor parţiale în cadrul reacţiei globale, cît şi determinarea vitezei de reacţie.

Stadiile principale ale unei reacţii electrochimice globale sînt următoarele:

1) transferul de masă (prin difuzie sau convecţie, din soluţie spre interfaţă, pentru a înlocui moleculele consumate la electrozi în timpul electrolizei);

2) adsorbţia ionilor sau a moleculelor la planul Hemholtz extern al stratului dublu electric, unde are loc reacţia electrochimică;

3) desolvatarea speciilor chimice care reacţionează la electrozi;

4) transformări ale speciilor chimice adsorbite înainte sau după reacţia de transfer de sarcină;

5) reacția de transfer de sarcină (cedarea sau acceptarea de electroni prin intermediul electrodului). Aceasta este adevărata reacție electrochimică și numai prezența ei în secvența unei reacții globale dă caracterul de proces electrochimic;

6) adsorbția produșilor primari formați electrochimic;

7) desorbția acestor produși;

8) difuzia de la suprafața electrozilor a produșilor formați.

Deoarece într-o reacție electrochimică globală, etapele de mai sus sînt consecutive, nu este obligatoriu ca ele să aibă loc în totalitate. Astfel, în unele procese de electrod, anumite stadii pot lipsi, cu excepția stadiului de transfer de sarcină care, așa cum s-a spus, este un stadiu obligatoriu pentru orice reacție electrochimică.

Caracteristica cea mai importantă a reacțiilor de electrod, care le deosebește de celelalte reacții chimice heterogene, este dependența energiei de activare a reacției de transfer electronic de diferența de potențial electric dintre metal și soluția de electrolit. Prin modificarea potențialului de electrod se poate modifica așadar și energia de activare într-o manieră controlabilă. O altă caracteristică importantă a reacțiilor electrochimice este aceea că ele sînt puternic influențate de structura stratului dublu electric.

În cinetica proceselor de electrod, viteza de reacție se exprimă mai ales sub forma densității de curent. Relația dintre viteza de reacție (v) (exprimată sub formă de moli transformați pe secundă și pe unitatea de suprafață a electrodului) și densitatea de curent (i), poate fi exprimată (dacă se ține seama de legea lui Faraday) de relația:

$$i = nFv \qquad \text{(VII.1,1)}$$

În concluzie, se poate afirma că cinetica electrochimică are ca scop studiul vitezelor și mecanismului reacțiilor de electrod și dependența acestor reacții de natura electrică a sistemului (potențial sau sarcină), ca și de parametrii cinetici convenționali.

2. POLARIZAREA ȘI SUPRATENSIUNEA LA ELECTROZI

Toate procesele de electrod pot fi împărțite în două grupe: procese de electroreducere și procese de electrooxidare. Dacă electronii trec de pe electrod pe speciile din soluția de electrolit, procesul se numește catodic sau reducere, iar dacă electronii trec de pe speciile din soluția de electrolit pe electrod, procesul se numește anodic sau oxidare.

În capitolul IV s-a arătat că atunci cînd se introduce un electrod într-o soluție de electrolit, la interfața metal-soluție apare o diferență de potențial care, în cazul echilibrului electrochimic devine potențialul de echilibru, iar dacă nu există echilibru (adică pe suprafața electrodului au loc reacții ireversibile) se stabilește așa-numitul potențial mixt sau potențialul de repaus. În orice caz, atît la electrozii cu potențial de echilibru, cît și la cei cu potențial de repaus nu trece nici un macrocurent la interfață.

Pentru declanșarea unui proces de electrod, este necesar să treacă un curent de electroliză prin interfața electrod-electrolit. În celulele galvanice curentul electric se obține prin conectarea polilor celulei cu un conductor metalic, iar în celulele de electroliză curentul de electroliză este aplicat de la o sursă de curent (redresor, acumulator) prin intermediul unui electrod auxiliar.

Se observă că la trecerea curentului de electroliză, la electrozi se produce o variaţie a potenţialului de echilibru sau a potenţialului de repaus. Această variaţie a potenţialului de electrod la trecerea curentului se numeşte polarizare electrodică (a nu se confunda cu polarizarea dielectrică), iar electrodul sau celula galvanică se numeşte polarizat şi, respectiv polarizată. Potenţialul unui electrod polarizat depinde de curentul ce trece la interfaţă.

În acord cu nomenclatura CITCE[1], polarizarea celulei galvanice este egală cu tensiunea electrică sub curent, minus valoarea tensiunii electrice la curent zero, iar polarizarea electrodului este dată de diferenţa dintre tensiunea sa electrică la o anumită valoare de curent şi tensiunea sa electrică la curent zero. Polarizarea este anodică atunci cînd la interfaţă trece un curent pozitiv (anodic) şi catodic atunci cînd la interfaţă trece un curent negativ (catodic).

Atunci cînd polarizarea se referă la electrozi reversibili la care are loc o singură reacţie de echilibru, ea poartă denumirea de supratensiune, noţiune care a fost introdusă în electrochimie de către Caspari[2]. În nomenclatura CITCE, supratensiunea la electrod se defineşte ca diferenţa dintre tensiunea electrică a electrodului la o anumită valoare a curentului şi tensiunea reversibilă (de echilibru) a electrodului.

Dacă supratensiunea sau polarizarea se notează cu η, potenţialul de echilibru al electrodului cu φ_e şi potenţialul electrodului la curent i cu φ_i, vom avea :

$$\eta = \varphi_i - \varphi_e \qquad \text{(VII.2,1)}$$

Studiile de cinetică a proceselor de electrod constau întotdeauna în stabilirea legăturii dintre polarizarea electrodului, η, şi viteza reacţiei electrochimice exprimată ca densitate de curent, i. Cu alte cuvinte, este nevoie de a se stabili dependenţa $\eta = f(i)$, care este exprimată de aşanumitele curbe de polarizare supratensiune-densitate de curent.

Variaţia supratensiunii în raport cu densitatea de curent poate fi asimilată, din punct de vedere electric, cu dependenţa diferenţei de potenţial dintre două puncte ale unui rezistor de curentul ce trece prin el. Această dependenţă este exprimată de legea lui Ohm ($R = E/I$). Cu toate că aceste procese au cauze diferite, datorită asemănării formale raportul $(\partial\eta/\partial i)$ se numeşte rezistenţă de polarizare R_p :

$$R_p = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{i\to 0} \qquad \text{(VII.2,2)}$$

Aşa cum s-a arătat în capitolul V, curentul capacitiv folosit la încărcarea stratului dublu electric conduce în mod implicit şi la variaţia potenţialului la interfaţă. Capacitatea de polarizare este dată de raportul :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi_p} = \frac{\partial \sigma}{\partial \eta} = \frac{i\partial t}{\partial \eta} = C_p \qquad \text{(VII.2,3)}$$

în care $\partial\sigma$ este încărcarea stratului dublu electric la curentul i în timpul ∂t ($\partial\sigma = i\partial t$). Raportul $1/C_p = \partial\eta/i\partial t$ se numeşte polarizabilitate diferenţială.

---

[1] P. van Rysselberghe, *Electrochim. Acta*, 8, 543 (1963); 9, 1343 (1964).
[2] W. A. Caspari, *Z. phys. Chem.*, 30, 89 (1899).

Curentul alternativ poate și el să provoace polarizarea electrozilor. Polarizarea datorită amplitudinii curentului alternativ, de densitate $i = I \sin \omega t$ și frecvență $\omega/2\pi$ Hz, este

$$\eta = Z_p I \sin (\omega t - \delta) \qquad \text{(VII.2,4)}$$

în care I este curentul maxim, și din care se observă că supratensiunea în curent alternativ variază periodic cu frecvența, dar cu un decalaj dat de unghiul de fază δ. Z_p se numește impedanța de polarizare în curent alternativ.

Deviația potențialului de electrod de la valoarea de echilibru sau de repaus la trecerea curentului de electroliză poate avea mai multe cauze. După natura acestor cauze, se denumesc și supratensiunile respective, astfel încît distingem :

a) Supratensiunea de difuzie (polarizarea de difuzie) η_d care este o consecință a descreșterii concentrației reactanților la stratul dublu electric sau a acumulării produșilor de reacție datorită difuziei lente a speciilor electroactive spre sau de la stratul dublu electric. Deoarece acest fel de supratensiune este des întîlnită în procesele de electrod, ea este una din cele mai importante probleme ale cineticii de electrod.

b) Supratensiunea de transfer de sarcină sau supratensiunea de activare η_t care se datorește procesului lent al transferului sarcinii electronice de la electrod pe specia electroactivă din soluție sau procesul lent de transfer al sarcinii în direcția opusă. Supratensiunea de transfer este cea mai importantă în cinetica de electrod, deoarece depinde direct de potențial.

c) Supratensiunea de reacție η_r care se observă atunci cînd stadiul transferului de sarcină este precedat sau succedat de reacții chimice lente, care modifică concentrația speciilor electroactive (reactanți sau produși de reacție).

Supratensiunea de difuzie și supratensiunea de reacție se datoresc variației în concentrație la stratul dublu al speciilor electroactive și, din acest motiv, sînt cunoscute și sub denumirea mai generală de supratensiune de concentrație. Supratensiunea de concentrație se mai numește și supratensiune (polarizare) reversibilă, deoarece variația potențialului de la valoarea de echilibru se datorește variației concentrației speciilor electroactive din stratul dublu electric față de concentrația din soluție.

d) Supratensiunea de cristalizare apare atunci cînd produsul reacției de transfer de sarcină este încorporat lent în rețeaua cristalină a electrodului.

e) Supratensiunea de rezistență, care se datorește apariției unei rezistențe electrice la suprafața electrodului. Această rezistență se datorește formării unui film de oxid sau de sare care acoperă în întregime suprafața. În acest caz, cu cît va fi mai mare rezistența filmului sau curentul electric, cu atît și căderea de potențial prin film va fi mai mare. Această cădere ohmică de potențial, de fapt, nu este o adevărată supratensiune și de aceea se mai numește și falsă sau pseudosupratensiune ohmică. În multe cazuri, ea poate avea valori foarte mari (zeci sau chiar sute de volți), ceea ce conduce la acoperirea tuturor celorlalte forme ale supratensiunii. Din acest motiv, în măsurătorile de polarizare este necesar ca această cădere ohmică să fie exclusă.

3. SUPRATENSIUNEA DE DIFUZIE (η_d)

3.1. *Generalități.* Studiul supratensiunii de difuzie va începe cu descrierea modului în care se produce mișcarea reactanților către suprafața electrodului, în timpul electrolizei.

În absența curentului de electroliză, la electrozi se stabilește o stare de echilibru, caracterizată de potențialul lor de echilibru. În timpul trecerii curentului de electroliză, are loc o schimbare a concentrației electrolitului la stratul dublu electric, unde se consumă și se produc noi specii chimice. Modificarea concentrației la stratul dublu electric va produce variații ale sale într-o zonă cuprinsă între planul Helmholtz extern (PHE), din stratul dublu electric și volumul soluției. Această zonă, în care au loc schimbări ale concentrației ionilor și ale altor specii chimice, se numește strat Nernst de difuzie sau strat de difuzie limitrofă.

Ca urmare a diferenței în concentrația existentă la extremitățile stratului de difuzie limitrofă, va începe procesul de transport prin difuzie al speciilor chimice din zona cu soluția de electrolit cu concentrație mai mare spre zona cu concentrație mai mică din stratul dublu electric. De asemenea, variația concentrației la PHE va produce implicit o modificare a potențialului de electrod care va căpăta valori noi ce depind de valoarea curentului de electroliză. Trebuie însă subliniat că în cazul difuziei pure, viteza reacțiilor electrochimice nu este influențată de valoarea curentului, ci de variația în concentrație din stratul de difuzie limitrofă, provocată de trecerea curentului.

Stratul Nernst de difuzie nu trebuie să fie confundat cu stratul dublu difuziv al lui Gouy, deoarece perturbarea provocată de cîmpul stratului dublu se întinde pe o distanță egală cu $10^{-7} - 10^{-6}$ cm, iar în condiții obișnuite de amestecare, grosimea stratului Nernst de difuzie este de $10^{-3} - 10^{-2}$ cm. Deci, în comparație cu grosimea stratului de difuzie limitrofă, grosimea stratului dublu difuz este mică, ceea ce permite existența condiției ca specia activă să fie în afara acțiunii stratului dublu difuz și, în același timp, suficient de aproape, încît să fie considerată ca fiind la suprafața electrodului. Situația este mai dificilă în cazul soluțiilor foarte diluate, cînd stratul dublu difuz are o grosime apreciabilă, comparabilă cu cea a stratului de difuzie limitrofă.

Să examinăm acum cazul cel mai simplu de schimbare a concentrației la suprafața electrozilor sub influența trecerii curentului electric. Pentru aceasta, se poate imagina o celulă de electroliză compusă dintr-un tub capilar, la al cărui capăt liber se află un electrod (catod și un mic rezervor unde se află al doilea electrod (anod). Soluția de electroliză este formată dintr-un amestec de $CuSO_4$ în concentrație mică și sulfat de sodiu în concentrație mare. La trecerea curentului, pe catod se va depune cupru, iar soluția de sulfat de cupru din tubul capilar va sărăci în ioni de cupru, ceea ce va crea un gradient de concentrație între cele două extremități ale capilarei. Gradientul de concentrație va provoca *difuzia* ionilor Cu^{++} din sectorul de concentrație mai mare la zona adiacentă suprafeței electrodului sărăcită în acești ioni. Viteza de difuzie va fi cu atît mai mare, cu cît este mai mare gradientul de concentrație a ionilor de Cu^{++} în tubul capilar. După un timp oarecare însă, se va stabili o stare staționară, în care numărul de ioni Cu^{++} consumați din soluție prin depunere electrolitică este egal cu numărul de ioni Cu^{++} ce vin prin difuzie la suprafață. Starea staționară nu este o stare de echilibru, deoarece ea se menține prin trecerea curentului și se schimbă imediat după întreruperea acestuia. Ea corespunde deci

unui proces ireversibil. Dar transportul ionilor de Cu^{++} la suprafața electrodului poate avea loc nu numai prin difuzie, ci și prin *migrare*, sub influența cîmpului electric creat la trecerea curentului. Deoarece migrarea ionilor este un fenomen la care contribue toți ionii, întrucît curentul de migrare este purtat de toți ionii din soluție, atunci cînd în soluție există în mare exces un electrolit „indiferent" procesul de migrare este efectuat aproape exclusiv de ionii acestui electrolit. În exemplul prezentat de noi, electrolitul indiferent este Na_2SO_4. În acest fel este posibilă evitarea transportului ionilor de cupru prin migrare.

Pe baza celor arătate mai sus, s-a tras concluzia că ecuațiile difuziei, inclusiv ale difuziei nestaționare și difuziei convective, se pot obține numai pentru soluții electrolitice diluate[3].

Un alt factor important de care depinde transferul de masă la electrozi este *mișcarea de convecție*, care se produce spontan sau prin agitarea soluției. Pentru a exclude influența acestei mișcări, se examinează mișcarea ionilor într-un tub capilar.

În legătură cu supratensiunea de difuzie, mai trebuie adăugat că ea nu poate contribui la elucidarea mecanismelor reacțiilor electrochimice. Vetter[4] a arătat că termodinamic este imposibil a determina mecanismele reacțiilor electrochimice pe baza datelor obținute din supratensiunea de difuzie, deoarece atunci cînd există numai supratensiune de difuzie (ceea ce înseamnă că transportul de masă prin difuzie este lent, în raport cu celelalte procese), atît reacția de transfer de sarcină, cît și toate celelalte reacții chimice posibile sînt la echilibru (adică sînt reacții rapide în raport cu difuzia). Aceasta înseamnă că reacția electrochimică globală compusă din aceste etape chimice și de transfer de sarcină este și ea în echilibru în timpul trecerii curentului la interfață, astfel că ea decurge complet reversibil din punct de vedere termodinamic. Or, este știut că pentru reacții în echilibru nu poate fi urmărit un mecanism de reacție, care în mod obligatoriu implică și etape lente.

3.2. *Difuzia staționară la electrozi.* Descrierea supratensiunii de difuzie va începe cu difuzia staționară la electrozi plani.

3.2.1. *Fluxul de difuzie staționară în coordonate plane.* Să considerăm difuzia într-un volum laminar, de grosime δ, delimitat de suprafețele $x = 0$ și $x = \delta$. La fiecare din aceste suprafețe, concentrația speciilor electroactive este menținută constantă (c_1 pentru suprafața $x = 0$ și c_2 pentru suprafața $x = \delta$). Dacă se presupune că prin acest volum laminar trece un curent de electroliză, după un timp definit se va stabili o viteză staționară de difuzie, corespunzător căreia concentrația va rămîne constantă în toate punctele volumului laminar. Se poate demonstra că difuzia staționară într-o singură direcție în volumul laminar (direcția x), exprimată de ecuația a doua a lui Fick,

$$\partial c/\partial t = D\partial^2 c/\partial x^2 \qquad \text{(VII.3,1)}$$

va deveni:

$$\partial^2 c/\partial x^2 = 0 \qquad \text{(VII.3,2)}$$

[3] J. Newman, „Transport processes in electrolytic solutions", în „Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", vol. 5, editor C. W. Tobias, Interscience Publ., N. Y., 1967.

[4] K. J. Vetter, „Electrochemical Kinetics", Academic Press, N. Y., 1967.

atunci cînd coeficientul de difuzie este constant [5]. Integrînd ecuația (VII.3,2) în raport cu x, se obține :

$$\partial c/\partial x = \text{const.} \qquad \text{(VII.3,3)}$$

adică, gradientul de concentrație este constant prin volumul laminar. Ecuația (VII.3,3) arată o variație liniară a concentrațiilor de la valoarea c_1 la c_2 prin volumul laminar, adică gradientul de concentrație poate fi exprimat de relația :

$$\partial c/\partial x = (c_1 - c_2)/\delta \qquad \text{(VII.3,4)}$$

Pe această bază se poate demonstra că și viteza de transfer a substanțelor ce difuzează este aceeași prin orice secțiune a volumului laminar, cu alte cuvinte fluxul de difuzie J va fi exprimat de relația :

$$J = -D\frac{\partial c}{\partial x} = D\left(\frac{c_1 - c_2}{\delta}\right) \qquad \text{(VII.3,5)}$$

3.2.2. *Curentul de difuzie staționară la electrozi plani.* Așa cum s-a arătat la începutul capitolului, o reacție electrochimică poate să includă etapa transferului de sarcină și etapa transportului de masă. În condițiile stării staționare, aceste stadii ale reacției electrochimice globale au loc cu viteză egală. Dacă viteza reacției de transfer de sarcină se exprimă sub forma densității de curent $i_{transfer}$, iar viteza transportului de masă sub forma densității curentului de transport, $i_{transport}$, atunci viteza reacției electrochimice globale va fi :

$$i = i_{transport} = i_{transfer}$$

Întrucît $i_{transport}$ reprezintă sarcina transportată de un mol de ioni de valență z (zF), înmulțind cu fluxul de transport (i) vom avea :

$$i_{transport} = zFJ_{transport} \qquad \text{(VII.3,6)}$$

de unde :

$$J_{transport} = \frac{i_{transport}}{zF} \qquad \text{(VII.3,7)}$$

Dacă forma de transport este difuzia, atunci ecuația (VII.3,7) devine :

$$J_d = \frac{i_d}{zF} \qquad \text{(VII.3,8)}$$

unde J_d este fluxul de difuzie, iar i_d densitatea curentului de difuzie, denumită simplificat în cele ce urmează curent de difuzie.

În condițiile egalității vitezelor stadiilor reacției globale, vom avea :

$$\frac{i}{zF} = \frac{i_d}{zF} = J_d \qquad \text{(VII.3,9)}$$

din care se vede că viteza reacției globale va fi controlată de curentul de difuzie sau fluxul de difuzie, dacă stadiul lent în această reacție este transportul prin difuzie din soluția de electrolit la electrod.

Viteza difuziei în procesele electrochimice a fost evaluată de către Nernst [6] și Brumer [7], încă din 1904. Ei au introdus și conceptul de difuzie

[5] J. Crank, „The Mathematics of Diffusion", Oxford University Press, 1957.
[6] W. Nernst, *Z. phys. Chem.*, **47**, 52 (1904).
[7] E. Brumer, *Z. phys. Chem.*, **47**, 86 (1904).

limitrofă sau strat Nernst, despre care am amintit mai înainte. În acord cu Nernst, în timpul difuziei la electrozi, stratul de difuzie este complet imobil, cu excepția speciilor ce difuzează prin el. Reamintim, de asemenea,

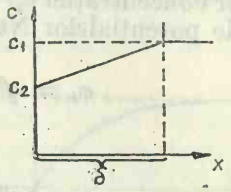


Fig. VII.1. — Distribuția concentrației în stratul de difuzie de grosime δ.

că speciile care reacționează la electrozi ajung în zona stratului de difuzie limitrofă prin migrare și convecție, iar transportul prin acest strat se asigură numai prin difuzie, datorită gradientului de concentrație existent la extremitățile sale. În aceste condiții, pentru procesele electrochimice staționare la electrozi plani, se poate aplica ecuația (VII.3,5) dedusă pentru difuzia staționară:

$$J_d = -D\frac{\partial c}{\partial x} = D\left(\frac{c_1 - c_2}{\delta}\right) \qquad \text{(VII.3,10)}$$

Condițiile ecuației (VII.3,10) sînt prezentate grafic în figura VII.1, din care se observă variația concentrației în cazul difuziei staționare la electrozi plani. În această figură, c_1 este concentrația ionilor electroactivi la extremitatea din soluție a stratului de difuzie, iar c_2 concentrația la extremimitatea dinspre electrod a stratului de difuzie cînd $x = 0$ (δ fiind grosimea stratului de difuzie).

Ținînd seama de (VII.3,6) și (VII.3,10), curentul de difuzie i_d pentru difuzia staționară este exprimat de relația:

$$i_d = zFJ_d \qquad \text{(VII.3,11)}$$

sau

$$i_d = zFD\,(c_1 - c_2)/\delta \qquad \text{(VII.3,12)}$$

3.2.3. *Curentul limită de difuzie.* În vecinătatea electrodului, la $x = 0$, concentrația ionilor depinde de densitatea de curent corespunzătoare stării staționare. Într-adevăr, odată cu creșterea densității curentului de electroliză, concentrația ionilor la $x = 0$ scade de la valoarea c_1 pînă la valoarea c_2. Scăderea concentrației se datorește faptului că viteza de descărcare a ionilor este mult mai mare decît viteza lor de difuzie; cu alte cuvinte, ionii consumați în reacție la stratul dublu nu sînt înlocuiți instantaneu de alți ioni din soluție. Deoarece scăderea concentrației ionilor electroactivi la $x = 0$, odată cu creșterea curentului, poate avea loc numai cînd $c_2 = 0$, adică pînă cînd toți ionii electroactivi sînt consumați, curentul de difuzie va crește pînă la o valoare maximă corespunzătoare acestei situații ($c_2 = 0$). Acest curent maxim, corespunzător gradientului maxim de concentrație existent în stratul de difuzie, se numește curent limită de difuzie, i_L, care este exprimat de relația:

$$i_L = zFD\,c_1/\delta \qquad \text{(VII.3,13)}$$

Ecuația (VII.3,13) arată că i_L este direct proporțional cu concentrația speciilor electroactive din soluție și invers proporțional cu grosimea stratului de difuzie, δ.

3.2.4. *Supratensiunea de difuzie staționară.* Pentru a obține expresia pentru supratensiunea de difuzie staționară, este necesară scăderea valorii potențialului reversibil, φ_e la concentrația c_1, din valoarea potențialului φ_i, corespunzător concentrației c_2. Valorile potențialelor φ_e și φ_i sînt exprimate de ecuațiile potențialelor Nernst :

$$\varphi_i = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_2 \qquad \text{(VII.3,14)}$$

și

$$\varphi_e = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_1 \qquad \text{(VII.3,15)}$$

de unde :

$$\eta_d = \varphi_i - \varphi_e = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_2}{c_1} \qquad \text{(VII.3,16)}$$

Considerînd că mărimile din ecuația (VII.3,12) sînt constante, cu excepția lui i și c_1, vom avea :

$$\text{FD} \frac{1}{\delta} = k \qquad \text{(VII.3,17)}$$

deci,

$$i = k(c_1 - c_2) \qquad \text{(VII.3,18)}$$

La fel, în cazul ecuației (VII.3,13), vom avea :

$$i_L = kc_1 \qquad \text{(VII.3,19)}$$

Ținînd seama de ecuația (VII.3,18), urmează că raportul :

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{kc_1 - i_d}{kc_1} \qquad \text{(VII.3,20)}$$

Înlocuind pe kc_1 din ecuația (VII.3,20) cu valoarea sa din ecuația (VII.3,19), obținem în final :

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_L - i_d}{i_L} \qquad \text{(VII.3,21)}$$

Din ecuația (VII.3,21) se vede că la o densitate de curent apropiată de zero, valoarea polarizării se apropie și ea de zero. La creșterea densității curentului, ca urmare a micșorării concentrației superficiale a ionilor, potențialul electrodului se deplasează în partea negativă, adică $\Delta\varphi$ capătă o valoare negativă. La valori mici ale lui i_d/i_L, ecuația (VII.3,21) poate fi scrisă sub o formă simplificată :

$$\eta_d \simeq \frac{RT}{zF} \frac{i_d}{i_L} \qquad \text{(VII.3,22)}$$

care arată că la densități foarte mici de curent, supratensiunea de difuzie este proporțională cu densitatea de curent.

Ecuația (VII.3,21) arată că atunci cînd densitatea de curent tinde spre valoarea ei limită i_L, polarizarea crește nelimitat ca mărime absolută, așa cum se observă în figura VII.2. O asemenea creștere nelimitată a polarizării nu are nici un sens fizic, dar această concluzie decurge din

faptul că se presupune existența unei singure reacții de electrod. Cînd concentrația ionilor la suprafața electrodului este egală cu zero (deci atingerea valorii curentului limită), atunci, conform formulei lui Nernst, potențialul electrodului capătă valoarea $-\infty$. În realitate însă, odată cu

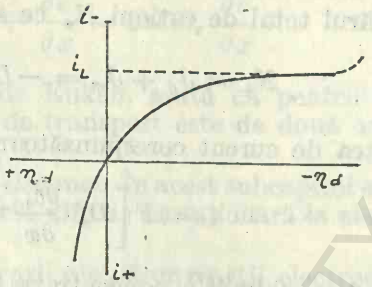


Fig. VII.2. — Curba dependenței curentului de difuzie de supratensiunea de difuzie staționară.

creșterea polarizării, devin posibile noi procese electrochimice pe suprafața electrodului (descărcarea altor ioni sau molecule), care consumă o parte din curent, oprindu-se în acest fel variația continuă a potențialului.

Mai trebuie reamintit că ecuațiile deduse pentru polarizarea de difuzie sînt aplicabile numai în soluții diluate.

Pentru soluțiile concentrate, apar dificultăți pentru elaborarea ecuației supratensiunii la difuzie staționară, ca de exemplu :

a) în formula pentru potențialul electrodului, concentrația trebuie să fie înlocuită prin activitatea ionilor ;

b) în soluțiile concentrate, coeficientul de difuzie nu mai este constant, ci depinde de concentrație și în consecință, supratensiunea de difuzie în soluțiile concentrate nu poate fi descrisă exact cu ajutorul ecuației simple (VII.3,21).

Deoarece, în reacțiile electrochimice c_2 este întotdeauna mai mic decît c_1, supratensiunea de difuzie staționară descrisă de noi are semn negativ, deci este valabilă numai pentru reacții catodice.

În procesele anodice, concentrația crește continuu dinspre suprafața electrodului înspre soluția de electrolit, întrucît pe suprafață se produc ioni tot timpul. În acest caz, curentul i se opune lui i_d :

$$\frac{i}{i_d} = \frac{c_2 - c_1}{c_2} \qquad \text{(VII.3,23)}$$

de unde se observă că pentru procese anodice nu există curent limită de difuzie, deoarece $c_2 > c_1$. În acest caz, ecuația pentru procese anodice va fi de forma :

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_d}\right) \qquad \text{(VII.3,24)}$$

în care $i/i_d < 0$.

3.2.5. *Efectul migrării ionilor asupra curentului de difuzie.* Dacă nu există exces de electrolit indiferent, transportul de masă la PHE se realizează prin difuzie și migrare. În acest fel, este necesar a se calcula atît numărul de moli de cationi ce ajung la 1 cm² suprafață de electrod pe secundă :

$$J_d = -D_c \frac{\partial c_+}{\partial x} \qquad \text{(VII.3,25)}$$

cît și numărul de moli de cationi ce ajung prin migrare, adică fluxul de migrație (J_m) :

$$J_m = -c_+ U_+ E \qquad \text{(VII.3,26)}$$

în care U_+ este mobilitatea, iar E intensitatea cîmpului electric.

Numărul total de cationi N_+ ce se transportă este dat de relația :

$$N_+ = J_d + J_m = -D_c \frac{\partial c_+}{\partial x} + c_+ U_+ E \qquad \text{(VII.3,27)}$$

iar densitatea de curent corespunzătoare este :

$$i = zF\left[D_+ \frac{\partial c_+}{\partial x} + c_+ U_+ E\right] \qquad \text{(VII.3,28)}$$

Dar, la catod se schimbă și concentrația de anioni în timpul trecerii curentului faradaic și anume, există o sărăcire în anioni deoarece sub influența cîmpului ei migrează de la catod spre anod. Numărul total de anioni ce migrează de la catod pe secundă și cm² este :

$$N_{a,m} = c_- U_- E \qquad \text{(VII.3,29)}$$

Această scădere a concentrației anionilor, datorită migrării va conduce la o difuzie de anioni din soluție spre catod, ca urmare a gradientului de concentrație creat :

$$N_- = -D_a\left(\frac{\partial c_-}{\partial x}\right) \qquad \text{(VII.3,30)}$$

În condiția stării staționare nu există variație în timp a concentrației anionilor la electrod, adică :

$$D_-\left(\frac{\partial c_-}{\partial x}\right) = c_- U_- E \qquad \text{(VII.3,31)}$$

În conformitate cu ecuația Einstein privitoare la relația dintre difuzia și migrarea ionilor, constanta de difuzie (D) este proporțională cu mobilitatea (U) :

$$D = \frac{RT}{zF} U \qquad \text{(VII.3,32)}$$

Dacă valența anionilor este egală cu aceea a cationilor, se poate scrie că :

$$c_+ = c_- = c$$

În acest caz, ecuația curentului de transport este :

$$i = zFU_+\left(\frac{RT}{zF}\frac{\partial c}{\partial x} + cE\right) \qquad \text{(VII.3,33)}$$

și ținînd seama că :

$$D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) = cUE \qquad \text{(VII.3,34)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

vom avea :

$$\frac{RT}{zF}\frac{\partial c}{\partial x} = cE \qquad \text{(VII.3,35)}$$

de unde :

$$i = 2RTU_+ + \frac{\partial c}{\partial x} = 2zFD_c\frac{\partial c}{\partial x} \qquad \text{(VII.3,36)}$$

Această ecuație, propusă de Euken, arată că pentru transportul prin migrare și difuzie, curentul de transport este de două ori mai mare decît curentul prin difuzie pură.

3.3. *Difuzia nestaționară la electrozi.* În acest subcapitol se abordează problema vastă a transportului prin difuzie nestaționară la electrozi plani și sferici.

3.3.1. *Generalități.* La electrozii ale căror reacții electrochimice sînt controlate numai de transportul de masă prin difuzie, se stabilesc procese tranzitorii nestaționare imediat după închiderea circuitului de electroliză și înainte de atingerea stării staționare.

Aceste procese depind de variația în timp și spațiu a concentrației speciilor electroactive. Variația concentrației are loc în stratul Nernst de difuzie într-o perioadă de timp relativ scurtă și este cunoscută sub numele de difuzie nestaționară la electrozi.

Difuzia nestaționară la electrozi plani, funcție de timpul t și distanța x din stratul Nernst de difuzie, denumită și difuzia liniară nestaționară semiinfinită la electrozi plani, se calculează folosind ecuația a doua a lui Fick în coordonate rectangulare pentru o singură dimensiune, valabilă pentru mediile izotrope :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad \text{(VII.3,37)}$$

Pentru a obține expresia concentrației c funcție de x și t ($c_{x,t}$) este necesară integrarea acestei ecuații. Integrarea impune, pe de o parte, stabilirea condițiilor inițiale și a condițiilor limită, iar pe de altă parte, necesită stabilirea timpului de difuzie.

Soluțiile matematice generale ale ecuației difuziei pot fi obținute pentru o mare varietate a condițiilor inițiale și limită cu condiția ca coeficienții de difuzie să fie constanți (adică, pentru cazul soluțiilor diluate ale speciilor electroactive ce difuzează). Soluțiile matematice cel mai des întîlnite sînt, în primul rînd, funcțiile de eroare (erf), alte integrale înrudite precum și seriile trigonometrice[4]. Pentru obținerea acestor soluții se folosește calculul cu operatori și, în special, transformările de tip Laplace.

Ca exemplu practic, folosit pentru necesitățile difuziei nestaționare la electrozi, se consideră următoarele condiții inițiale și limită :

la $t = 0$; $c = c_0$

la $t > 0$; $c = 0$ deoarece $\varphi_{aplicat} \gg \varphi_{echilibru}$

de asemenea, $c \to c_0$ cînd $x \to \infty$

unde c_0 este concentrația speciilor electroactive în soluție, iar c concentrația speciilor electroactive la planul Helmholtz extern (la care $x = 0$). Se

poate demonstra că pentru aceste condiţii iniţiale şi limită ecuaţia a doua a lui Fick are următoarea soluţie :

$$c_{(x,t)} = c_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} e^{-y^2}\, dy \qquad \text{(VII.3,38)}$$

în care integrala $(2/\sqrt{\pi}) \int_0^Z e^{-y^2}\, dy$ reprezintă funcţia de eroare Z notată ca (erf$Z$), unde Z are valoarea ($Z = x/2\sqrt{Dt}$). Valoarea lui erf$Z$ depinde numai de Z. Într-adevăr, integrala se poate evalua numeric şi, de obicei, se găseşte tabelată. În tabelul VII.1 sînt prezentate cîteva valori ale lui erf$Z$ funcţie de Z, din care se observă că la valori ale lui Z mai mari decît 2 funcţia erorii creşte rapid spre unitate. Ţinînd seama de expresia erf$Z$, ecuaţia (VII.3,38) poate fi scrisă sub forma :

TABELUL VII.1

Z	erf Z
0	0,0000
0,2	0,2227
0,4	0,4284
1,0	0,8427
2	0,9953
3	0,999
∞	1

$$c_{(x,t)} = c_0 \,\text{erf}Z \qquad \text{(VII.3,39)}$$

Din tabelul VII.1 se vede că Z este un număr fără dimensiuni, lucru ce poate fi uşor verificat dacă se introduc valorile care îl compun (cm pentru x, cm^2/s pentru D şi secunde pentru t).

Formula (VII.3,39) arată că în cazul difuziei nestaţionare, este necesar ca Z să fie în general mic, căci altfel erf$Z$ ar fi egală cu unitatea, iar $c_{(x,t)}$ ar fi practic constant, ceea ce ar fi contrar procesului de difuzie nestaţionară.

Difuzia nestaţionară apare la electrozi în trei condiţii de polarizare : a) polarizare la potenţial controlat sau polarizare în condiţii potenţiostatice ; b) polarizare la curent controlat sau polarizare în condiţii galvanostatice ; c) polarizare în curent alternativ. Din acest motiv, vom trata difuzia nestaţionară pentru aceste trei cazuri.

Deoarece difuzia nestaţionară este un proces tranzitoriu, pentru studiul ei sînt necesare metode experimentale impulsionale (de durată relativ scurtă). Astfel se folosesc : metoda potenţiostatică impulsională, metoda galvanostatică impulsională şi metoda impedanţei în curent alternativ. Aceste metode vor fi prezentate în cele ce urmează (§ 3.3.2, 3.3.5 şi 3.3.6).

3.3.2. *Metoda potenţiostatică.* Metoda potenţiostatică impulsională, numită şi metoda treptei de potenţial, constă în variaţia bruscă a potenţialului de la valoarea de echilibru (φ_e), la o anumită valoare (φ), mai pozitivă sau mai negativă, prin aplicarea unui impuls de potenţial şi urmărirea în timp a variaţiei curentului (tranzientul de curent) ce rezultă în urma aplicării la electrozi a acestui impuls. Amplitudinea impulsului este de 5—10 mV. Variaţia bruscă a potenţialului electrodic se realizează cu ajutorul potenţiostatului electronic de răspuns rapid, cuplat cu un generator de impulsuri, iar variaţia în timp a curentului se măsoară cu ajutorul unui osciloscraf.

Schema electrică de lucru este prezentată în figura VII.3, în care P este un potenţiometru, iar G este generatorul de impulsuri. Cu ajutorul potenţiometrului şi al generatorului de impulsuri se poate regla treapta

de potențial, de la valoarea potențialului de echilibru măsurat între electrodul de lucru L și electrodul de referință R, treaptă ce este aplicată prin intermediul potențiostatului POT. Variația curentului de electroliză în celulă, între electrodul de lucru și electrodul auxiliar de platină A, se mă-

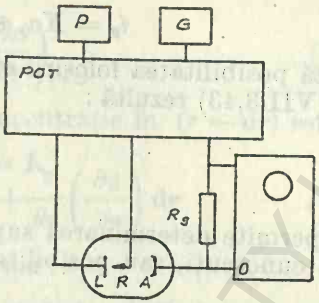


Fig. VII.3. — Schema de principiu a metodei de polarizare potențiostatică impulsională: R_s — rezistor standard; O — osciloscop; P — potențiometru; G — generator de impulsuri; POT — potențiostat; L — electrod de lucru; A — electrod auxiliar; R — electrod de referință.

soară ca o cădere ohmică RI pe un rezistor standard R_s, cu ajutorul osciloscopului O.

Difuzia nestaționară în condițiile aplicării metodei potențiostatice este exprimată de ecuația (VII.3,38), iar curentul de difuzie i_d corespunzător este controlat de fluxul substanțelor electroactive la electrod, deci este controlat de gradientul de concentrație existent în stratul de difuzie limitrofă, de grosime x. În aceste condiții, valoarea curentului de difuzie i_d este dată de expresia:

$$i_d = zFAD\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0,t} \qquad \text{(VII.3,40)}$$

în care A este aria electrodului, iar celelalte mărimi au semnificația cunoscută. Pentru a determina valoarea lui i_d în orice moment, este necesar a determina valoarea gradientului de concentrație la $x = 0$ și timpul t. Această valoare a gradientului de concentrație se obține prin diferențierea ecuației (VII.3,38):

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right] \qquad \text{(VII.3,41)}$$

care atunci cînd $x = 0$ devine:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{c_0}{\sqrt{\pi Dt}} \qquad \text{(VII.3,42)}$$

de unde, înlocuind pe (VII.3,42) în ecuația (VII.3,40), se va obține pentru curentul de difuzie:

$$i_d = zFAc_0\sqrt{D/\pi t} \qquad \text{(VII.3,43)}$$

Ecuația (VII.3,43) este expresia curentului de difuzie instantanee în cazul difuziei nestaționare la electrozi plani în circuit potențiostatic de polarizare. Ea arată că acest curent crește liniar odată cu mărirea concentrației speciilor electroactive și scade încontinuu cu $\sqrt{t}$, apropiindu-se de valoarea zero la timp foarte mare de electroliză. Ecuația arată că la $t = 0$, i_d devine infinit, ceea ce nu are un sens fizic. Această situație se datorește presupunerii simple, conform căreia concentrația scade instantaneu de la c_0

la zero în momentul cuplării curentului de electroliză. În consecință, se poate afirma că ecuația nu se poate aplica în condițiile unui timp de tranziție foarte mic, caracteristic proceselor instantanee.

Ecuația (VII.3,43) se mai poate scrie și în forma :

$$i_d = Kc_0 \text{ sau } i_d\sqrt{t} = K'c_0 \qquad \text{(VII.3,44)}$$

care arată posibilitatea folosirii ei în scopuri analitice. De asemenea, din ecuația (VII.3,43) rezultă :

$$A = \frac{(i_d\sqrt{t})\sqrt{\pi}}{zF\sqrt{Dc_0}} \qquad \text{(VII.3,45)}$$

ceea ce permite determinarea suprafeței electrodului, cu condiția ca z și D să fie cunoscuți, sau posibilitatea determinării constantei de difuzie :

$$\sqrt{D} = \frac{(i_d\sqrt{t})\sqrt{\pi}}{zFAc_0} \qquad \text{(VII.3,46)}$$

3.3.2.1. *Cronoamperometria.* Ecuațiile (VII.3,44) — (VII.3,46) conțin produsul $i_d\sqrt{t}$ care este o constantă, fiind vorba de produsul dintre curentul de difuzie și timp. Acest produs stă la baza metodei de analiză cronoamperometrică.

Măsurătorile cronoamperometrice se efectuează cu ajutorul unei instalații potențiostatice asemănătoare cu cea descrisă în figura VII.3, în care generatorul de impulsuri este înlocuit cu un potențiometru, iar oscilograful O cu un înregistrator. Un element important al instalației îl constituie electrodul de lucru, care constă dintr-o placă circulară de platină, aur, cărbune sau carbură de bor lipită într-un tub de sticlă sau de teflon cu manta. Mantaua are rolul important de a restrînge difuzia numai la suprafața electrodului. Ea are o lungime de cîțiva milimetri, fiind numai de cîteva ori mai lungă decît stratul de difuzie. O lungime exagerată a mantalei poate conduce la acumularea de bule de gaz, care ar putea fi greu de îndepărtat.

3.3.3. *Difuzia nestaționară sferică simetrică.* La electrozii de formă sferică, trebuie să fie luată în considerare difuzia sferică simetrică a substanțelor ce difuzează spre centrul sferei în lungul razei sale. Dacă cîmpul de difuzie este un înveliș sferic înconjurînd electrodul, atunci distanța măsurată radial de la centrul electrodului sferic (în zona cîmpului difuziv) este r, iar raza electrodului r_0.

Pentru stabilirea ecuațiilor curentului de difuzie nestaționară la electrozi sferici, să considerăm un înveliș infinitezimal, de grosime dr, la distanța r de centrul sferei. Suprafața sferei este $4\pi r^2$, în punctul r, și numărul de moli dN_r care difuzează prin această suprafață în timpul dt este dat de o relație analoagă cu prima lege a lui Fick :

$$dN_r = 4\pi r^2 D\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_r dt \qquad \text{(VII.3,47)}$$

iar fluxul la distanța r este :

$$f_r = \frac{dN_r}{4\pi r^2\, dt} = D\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_r \qquad \text{(VII.3,48)}$$

Suprafaţa sferică în punctul $(r + \mathrm{d}r)$ este $4\pi(r + \mathrm{d}r)^2$ şi deci :

$$\mathrm{d}N_{r+\mathrm{d}r} = 4\pi(r + \mathrm{d}r)^2 D \left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r+\mathrm{d}r} \mathrm{d}t \qquad \text{(VII.3,49)}$$

şi

$$f_{r+\mathrm{d}r} = D\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r+\mathrm{d}r} \qquad \text{(VII.3,50)}$$

Ţinînd seama că gradientul de concentraţie în $(r + \mathrm{d}r)$ este dat de relaţia :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r+\mathrm{d}r} = \left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_r + \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)\mathrm{d}r \qquad \text{(VII.3,51)}$$

relaţia (VII.3,49) poate fi scrisă sub forma :

$$\mathrm{d}N_{r+\mathrm{d}r} = 4\pi(r + \mathrm{d}r)^2 D\,\mathrm{d}t\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right) + \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}\right)\mathrm{d}r \qquad \text{(VII.3,52)}$$

sau, făcînd operaţiile necesare şi neglijînd termenii de ordinul doi şi trei :

$$\mathrm{d}N_{r+\mathrm{d}r} = 4\pi D\mathrm{d}t\, r^2\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right) + 2r\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)\mathrm{d}r + r^2\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}\right)\mathrm{d}r \qquad \text{(VII.3,53)}$$

Variaţia în concentraţie în învelişul sferic în timpul, $\mathrm{d}t$ este :

$$\mathrm{d}c = \frac{\mathrm{d}N_{r+\mathrm{d}r} - \mathrm{d}N_r}{4\pi r^2\,\mathrm{d}r} \qquad \text{(VII.3,54)}$$

unde $4\pi r^2\,\mathrm{d}r$ este volumul învelişului.

Deci, viteza variaţiei concentraţiei cu timpul, la o valoare dată a lui r, la un timp dat, este :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\mathrm{d}N_{r+\mathrm{d}r} - \mathrm{d}N_r}{4\pi r^2\,\mathrm{d}r} \qquad \text{(VII.3,55)}$$

Substituind relaţiile exprimate prin ecuaţiile (VII.3,47) şi (VII.3,53) în ecuaţia (VII.3,55) şi simplificînd, obţinem :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)\right] \qquad \text{(VII.3,56)}$$

Aceasta este ecuaţia fundamentală care descrie difuzia sferică simetrică la un electrod sferic staţionar. Această ecuaţie este analoagă cu ecuaţia ce exprimă (a doua lege a lui Fick) în coordonate rectangulare, diferind doar printr-un termen $(2/r)\,(\partial c/\partial r)$.

Ca şi în cazul difuziei liniare, pentru a calcula variaţia în timp şi în spaţiu a concentraţiei $(c_{r,t})$ prin învelişul de grosime infinitezimală, este necesar a se integra ecuaţia (VII.3,56). Soluţiile particulare ce se obţin vor fi dependente de condiţiile iniţiale şi limită, care sînt identice cu cele prezentate pentru difuzia liniară, adică :

$$c_0 = c \text{ cînd } t = 0;$$

$$c \ll c_0 \text{ sau } c \to 0 \text{ cînd } t > 0$$

Pentru aceste condiții particulare, ecuația (VII.3,56) este :

$$c_{r,t} = c_0 \left(1 - \frac{r_0}{r} + \frac{2c_{r_0}}{r\sqrt{\pi}}\right) \int_0^{r-r_0/2\sqrt{Dt}} e^{-y^2}\, dy \qquad \text{(VII.3,57)}$$

Pentru o valoare dată constantă a lui r, valoarea integralei se apropie de zero, cînd timpul se apropie de infinit și deci :

$$\lim_{t\to\infty} c_r = c_0 \left(1 - \frac{r_0}{r}\right) = \text{const.} \qquad \text{(VII.3,58)}$$

care arată că la timp de difuzie mare, concentrația într-un punct dat din cîmpul de difuzie se apropie, treptat, de o valoare constantă. În asemenea condiții se spune că s-a atins o stare staționară. Aceasta este o diferență importantă între difuzia sferică și cea liniară, pentru care nu se poate atinge starea staționară.

Curentul, în orice moment, este controlat prin fluxul la suprafața electrodului, deci prin gradientul de concentrație, la $r = r_0$. Diferențiind ecuația (VII.3,57), obținem valoarea gradientului la orice timp t :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=r_0,t} = c_0 \left(\frac{1}{r_0} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}}\right) = \frac{f_{r=r_0}}{D} \qquad \text{(VII.3,59)}$$

Folosind valoarea fluxului de difuzie sferică $f_{r=r_0}$ se poate calcula valoarea instantanee a curentului de difuzie nestațională sferică :

$$i_d = zF4\pi r_0^2 f_{r=r_0} = zFADc_0 \left(\frac{1}{r_0} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}}\right) \qquad \text{(VII.3,60)}$$

unde $A = 4\pi r_0^2$ reprezintă suprafața electrodului sferic. Forma simplificată a acestei ecuații este :

$$i_d = k_1 + K^2/\sqrt{t} \qquad \text{(VII.3,61)}$$

care arată că se poate obține o valoare constantă a lui i_d, cînd t devine mare, valoare ce este caracteristică stării staționare.

3.3.4. *Curentul de difuzie la electrodul picător de mercur.* O mare importanță practică are electrodul sferic de mercur, denumit electrodul picător de mercur, care se utilizează mai ales în metoda polarografică de analiză electrochimică.

3.3.4.1. *Electrodul picător de mercur.* Electrodul picător de mercur este format dintr-un tub capilar de sticlă cu diametrul exterior de 3—7 mm și diametrul interior de 0,05—0,1 mm, din care mercurul picură la intervale de aproximativ 3 secunde. Capilara este legată de rezervor printr-un tub de cauciuc. Pentru capilară sînt caracteristice constantele : a) viteza de curgere (m), care reprezintă cantitatea de mercur ce se scurge într-o secundă ($g \cdot s^{-1}$); b) timpul de picurare (t_1), în secunde.

Pentru viteza de picurare este valabilă relația Hagen-Poiseuille :

$$m = \pi r_c^2 \rho p / 8\eta l \qquad \text{(VII.3,62)}$$

în care r_c este raza lumenului capilarei, ρ densitatea mercurului, η viscozitatea mercurului, l lungimea capilarei, iar p presiunea efectivă hidrargirostatică.

Dacă mercurul se scurge în soluție, tensiunea superficială mercur-soluție (γ) tinde să împiedice mărirea suprafeței. Astfel, se creează o presiune perpendiculară pe suprafața picăturii care acționează în sens invers direcției ei de creștere. Rezultanta acestor forțe este așa-numita tensiune retroactivă p_z:

$$p_z = 2\gamma/r_p \qquad \text{(VII.3,63)}$$

în care r_p este raza picăturii în fiecare moment al creșterii.

Valoarea medie a vitezei de curgere $\overline{m}$ este proporțională cu înălțimea corectată a coloanei de mercur (h):

$$\overline{m} = K'h \qquad \text{(VII.3,64)}$$

unde $h = h_c - h_z$ (h_c este înălțimea coloanei de mercur măsurată de la vîrful capilarei la nivelul mercurului din rezervor, iar h_z este înălțimea corespunzătoare tensiunii retroactive).

Picătura de mercur cade atunci cînd greutatea ei întrece forțele superficiale care o țin la vîrful capilarei, ceea ce corespunde relației:

$$w = mt_1 = 2\pi r_c\gamma \qquad \text{(VII.3,65)}$$

unde w este greutatea picăturii, m viteza de curgere, t_1 timp de picurare, r_c raza lumenului capilarei, iar γ tensiunea superficială. Avînd în vedere această ecuație precum și pe cea precedentă rezultă:

$$t_1 = K''\frac{1}{h} \qquad \text{(VII.3,66)}$$

Viteza medie de picurare depinde numai de tensiunea superficială și este independentă de mediu și de potențialul aplicat.

Timpul de picurare, în schimb, depinde de mediu și de potențial. El poate fi ușor determinat cu ajutorul cronometrului.

Electrozii picători pot fi de mai multe feluri. Există electrozi cu capilare verticale sau orizontale. De asemenea, se folosesc și electrozi cu jet de mercur sau electrozi curgători (mai ales în cercetări de polarografie oscilografică). La acest din urmă tip de electrod, jetul de mercur se va desprinde în picături în afara soluției.

Avantajele electrodului de mercur sînt următoarele:

a) suprafață curată, continuu reînnoită, care permite obținerea unor rezultate perfect reproductibile. Din cauza reînnoirii suprafeței, curentul nu mai este funcție de durata electrolizei și curba tensiune-curent rămîne aceeași, dacă se înregistrează la o tensiune ascendentă sau descendentă, mai repede sau mai încet;

b) supratensiunea mare a hidrogenului pe mercur permite obținerea potențialelor negative mari, fără a împiedica depunerea ionilor metalelor alcaline;

c) caracterul nobil al mercurului face posibilă obținerea de potențiale pozitive și folosirea electrodului ca electrod redox, neatacabil pentru procese de oxidoreducere. Datorită reînnoirii, electrodul nu este supus pasivării sau otrăvirii;

d) fiind un electrod destul de mic, în procesul studiat se consumă o cantitate neglijabilă de substanță, el devenind un mijloc ideal pentru microanalize.

Cu electrodul de mercur picător se pot studia procese de electrod în intervalul de potențial cuprins între +0,4 V și −2,6 V, în medii apoase,

iar în soluții neapoase pînă la —3,0 V, față de electrodul normal de calomel. La potențiale mai pozitive de 0,4 V se ajunge la dizolvarea anodică a mercurului, iar la potențial mai negative de —2,6 V se ajunge la descompunerea apei sau a altui tip de solvent.

Ținînd seama că în polarografie curenții de polarizare au valoari relativ mici (sub 10^{-5} A) și că suprafața electrodului stabil este mult mai mare decît suprafața electrodului picător, se poate aprecia că polarizarea are loc exclusiv pe electrodul picător, care este considerat electrod ideal polarizabil. Din cauza polarizării electrodului picător, legea lui Ohm, aplicată circuitului polarografic, este de forma :

$$i = (E - \eta)/R \qquad \text{(VII.3,67)}$$

în care E este tensiunea aplicată, η polarizarea, R rezistența circuitului, iar i curentul. Din această relație rezultă :

$$\eta = E - IR \qquad \text{(VII.3,68)}$$

adică, polarizarea diferă de tensiunea aplicată prin căderea de potențial în circuit (IR).

Pentru a se evita influența nedorită a căderii ohmice, se folosesc electroliți cu conductibilitate mare. În aceste condiții supratensiunea la electrodul picător este egală cu tensiunea aplicată, adică $\eta = E$. În legătură cu aceasta este ușor de înțeles că dacă potențialul electrodului auxiliar (cu suprafață mare) este constant, înseamnă că tensiunea aplicată între electrodul auxiliar și electrodul picător se manifestă ca supratensiune exclusiv pe electrodul picător de mercur. Aspectul curbei curent-potențial depinde de polarizarea electrodului picător care, la rîndul ei, depinde de compoziția soluției.

Schema de principiu a metodei polarografice este arătată în figura VII.4.

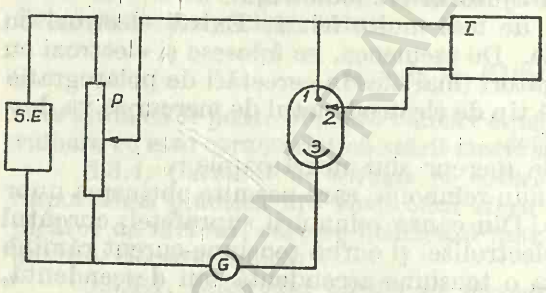


Fig. VII.4. — Schema de principiu a polarografiei : *SE* — sursă de energie ; *P* — potențiometru ; *G* — galvanometru ; *I* — înregistrator ; *1* — electrod picător de mercur ; *2* — electrod de referință ; *3* — electrod auxiliar.

3.3.4.2. *Ecuațiile polarografiei.* Metoda de analiză polarografică, inventată de Heyrovsky [8], permite determinarea concentrației speciilor electroactive în soluții de electrolit, prin măsurarea curenților de difuzie funcție de potențialul aplicat la un electrod picător de mercur.

Condițiile experimentale sînt astfel alese încît mercurul curge uniform, cu o viteză constantă (mg/s). Potențialul este variat lent, în comparație cu timpul de picurare, cu ajutorul unui potențiometru helicoidal.

Curentul mediu, care este controlat de procesul de difuzie, depinde de o serie de factori, ca : viteza de curgere a Hg, timpul de picurare, concentrația substanțelor electroactive, constanta de difuzie etc.

[8] J. Heyrovsky, *Chem. Listy*, 16, 256 (1922).

Ecuația pentru curentul de difuzie a fost dedusă teoretic pentru prima oară, de către Ilkovic[9], fiind cunoscută, din această cauză, sub denumirea de ecuația lui Ilkovic.

La stabilirea ecuației de difuzie calculul se complică, deoarece suprafața picăturii de mercur crește încontinuu, de la valoarea zero pînă în momentul detașării picăturii de pe capilară. În timpul creșterii suprafeței picăturii, grosimea stratului de difuzie (dx) devine progresiv mai mică. Această descreștere în grosime a straturilor diferențiale sferice reprezintă o telescopare a împrăștierii difuziei în direcția suprafeței.

Deoarece timpul de picurare (τ) este de ordinul secundelor, adîncimea penetrării în stratul de difuzie este de ordinul 10^{-2} cm, în comparație cu 1 mm cît reprezintă diametrul picăturii. Această situație permite ca difuzia să fie tratată ca o problemă liniară, cu o aproximație suficient de bună.

Pe baza celor arătate în paragraful precedent, se poate aprecia că ecuația a doua a lui Fick trebuie să fie lărgită cu un termen, care să ia în considerare contracția stratului de difuzie.

Așa cum se observă în figura VII.5, variația în distribuția concentrației este arătată de curba CD. Astfel, concentrația este redusă prin dc

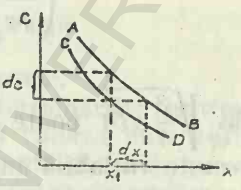


Fig. VII.5. — Diagrama variației concentrației cu distanța în stratul de difuzie folosită pentru obținerea ecuației (VII, 3.73).

la x_1, cînd contracția stratului de la $x = 0$ la $x = x_1$ este dx. Deci, va trebui să se adauge termenului din partea dreaptă a ecuației lui Fick expresia :

$$\frac{-\partial c}{\partial x}\,\frac{\partial x}{\partial t} \qquad \text{(VII.3,69)}$$

care este compusă din gradientul de concentrație dc/dx și viteza de contracție dx/dt datorită creșterii picăturii. Viteza de contracție derivă din aceea că volumul unui anumit strat de electrolit trebuie să rămînă constant în timpul expansiunii :

$$\frac{4\pi}{3}(r + x)^3 - \frac{4}{3}\pi r^3 \simeq qx = \text{const.} \qquad \text{(VII.3,70)}$$

în care q este suprafața picăturii de mercur după timpul t la viteza de curgere a mercurului ($v \cdot cm^3/s$) :

$$q = (6\sqrt{\pi}v)^{2/3}t^{2/3} \qquad \text{(VII.3,71)}$$

Substituind (VII.3,71) în (VII.3,70) și diferențiind în raport cu t, se obține viteza de contracție la distanța x și timpul t :

$$\frac{\partial x}{\partial t} = -\frac{2}{3}\frac{x}{t} \qquad \text{(VII.3,72)}$$

[9] D. Ilkovic, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 6, 498 (1934).

Substituind (VII.3,72) în (VII.3,69), se obţine a doua ecuaţie a lui Fick, modificată în condiţiile contracţiei stratului de difuzie :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{2}{3}\frac{x}{t}\frac{\partial c}{\partial x} \qquad \text{(VII.3,73)}$$

Soluţiile acestei ecuaţii diferenţiale, în condiţiile iniţiale şi limită menţionate în cazul potenţiostatic, conduc la ecuaţia :

$$\frac{c_{(x,t)} - \bar{c}_j}{c_j - \bar{c}_j} = \frac{\Delta c_{j(x,t)}}{\Delta c_j} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{x/2\sqrt{\frac{3}{7}Dt}}^{\infty} \exp(-u^2)du \qquad \text{(VII.3,74)}$$

unde c_j este concentraţia la PHE, iar $\bar{c}_j$ concentraţia soluţiei. Partea dreaptă a ecuaţiei reprezintă funcţia de eroare gaussiană.

Gradientul de concentraţie la $x = 0$, se obţine prin diferenţierea ecuaţiei (VII.3,74) :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{\Delta c}{\sqrt{\frac{3}{7}\pi Dt}} \qquad \text{(VII.3,75)}$$

Expresia $\sqrt{\frac{3}{7}\pi Dt}$ poate fi considerată drept grosimea stratului de difuzie δ care este variabilă cu timpul :

$$\delta = \sqrt{\frac{3}{7}\pi Dt} \qquad \text{(VII.3,76)}$$

şi care controlează curentul de difuzie i de maniera :

$$i = zFAc_j\sqrt{\frac{7}{3\pi}D}\frac{1}{\sqrt{t}} \qquad \text{(VII.3,77)}$$

Ecuaţia (VII. 3,76) a fost introdusă, pentru grosimea stratului de difuzie, de către Stackelberg [10].

De la ecuaţia (VII.3,77) se poate ajunge la ecuaţia lui Ilkovic pentru curentul total de difuzie I_d, prin multiplicarea lui i prin suprafaţa q. Cînd concentraţia în electrolit c_j este substituită în locul lui Δc_j, pe polarogramă va fi dat curentul limită de difuzie I_d :

$$I_d = zF\sqrt{\frac{7}{3}}\sqrt[3]{36\pi}^{-1/6} c_j D^{1/2} v^{2/3} t^{1/6} \qquad \text{(VII.3,78)}$$

Ţinînd seama de viteza de picurare şi greutatea specifică a Hg = 13,53, curentul I_d la timpul t este dat de relaţia :

$$I_d = z\frac{F\sqrt{\frac{7}{3}}\sqrt[3]{36}}{\pi^{1/6}(13,53)^{2/3}} c_j D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \qquad \text{(VII.3,79)}$$

[10] M. von Stackelberg, *Z. Elektrochem.*, **45**, 644 (1939).

sau

$$I_d = 7{,}08 \cdot 10^4 z c_j D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \qquad \text{(VII.3,80)}$$

Aceasta este ecuația lui Ilkovic pentru curent instantaneu. Experimental însă, nu se măsoară curenți instantanei, ci o valoare medie în timp $\bar{I}_d$ pentru o perioadă de picurare ν, cu ajutorul unui miliampermetru cu perioadă de oscilare lungă :

$$\bar{I}_d = \frac{1}{\nu}\int_0^{\nu} I_d dt \qquad \text{(VII.3,81)}$$

Integrarea ecuației (VII.3,81) în unitățile sugerate de Lingane și Kolthoff [11] conduce la următoarea expresie a ecuației lui Ilkovic :

$$\bar{I}_d = 627\, z c_j D^{1/2} m^{2/3} \nu^{1/6} \qquad \text{(VII.3,82)}$$

Din ecuația lui Ilkovic reiese că la aceleași valori ale lui m și t, curentul de difuzie este direct proporțional cu concentrația analitică în soluție :

$$\bar{I}_d = Kc \qquad \text{(VII.3,83)}$$

unde :

$$K = 0{,}62 z F D^{1/2} m^{2/3} \nu^{1/6} \qquad \text{(VII.3,84)}$$

mărime care se numește constanta lui Ilkovic.

Ecuația (VII.3,83) constituie baza determinărilor cantitative în polarografie. Dacă se trasează într-o diagramă valorile curentului de difuzie în funcție de concentrație, se obține o dreaptă dirijată spre origine, care poate fi folosită drept curbă de calibrare pentru determinarea concentrației necunoscute a aceleiași substanțe. În afara factorilor menționați, curentul de difuzie mai este dependent și de înălțimea rezervorului ($\bar{I}_d = K h$), de constantele capilarei și, uneori, de potențialul aplicat. De asemenea, trebuie să fie notat că prin mărirea temperaturii se mărește și valoarea curentului de difuzie.

La stabilirea curentului de difuzie, conform ecuației lui Ilkovic, se consideră potențialul constant. Pentru a exprima variația intensității curentului funcție de potențialul electrodului picător, este necesar să se țină seama de ecuația lui Nernst. Se știe că potențialul φ al electrodului picător are valoarea :

$$\varphi = -\varphi_v \qquad \text{(VII.3,85)}$$

Prin aducerea tensiunii exterioare $+E_v$ la celulă, electrodul picător se încarcă la potențialul $-\varphi$, pentru care este valabilă ecuația Nernst :

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\mathrm{Red}]_0}{[\mathrm{Ox}]_0} \qquad \text{(VII.3,86)}$$

unde $[\mathrm{Red}]_0$ este concentrația formei reduse de la suprafața electrodului, iar $[\mathrm{Ox}]_0$ concentrația formei oxidate de la suprafața electrodului. Această ecuație se aplică numai proceselor reversibile, deci în lipsa trecerii curentului de electroliză.

În cazul trecerii curentului de electroliză, trebuie să se considere că reacția electrodică este reversibilă și foarte rapidă, astfel ca să se stabi-

[11] J. J. Lingane, M. Kolthoff, *Chem. Rev.*, **24**, 1 (1939).

leasă instantaneu (sau foarte rapid) concentrațiile la suprafața electrodului, așa cum cere ecuația lui Nernst. Să considerăm în continuare, pentru exemplificare, procesul reducerii catodice.

În soluție există numai depolarizantul în formă oxidată (Fe^{+++}, Cd^{++} etc.). Acesta acceptă electroni și curentul trece de la electrodul nepolarizabil la electrodul picător. Acest curent se numește curent catodic. Pentru curentul mediu dat de trecerea ionilor depolarizantului ce difuzează la electrod, este valabilă relația lui Ilkovic :

$$I_d = K([\mathrm{Ox}]_0 - [\mathrm{Ox}]) \qquad \text{(VII.3,87)}$$

Deoarece ionii reduși difuzează înapoi de la suprafața electrodului, este valabilă și relația :

$$I_d = K'([\mathrm{Red}]_0 - [\mathrm{Red}]) \qquad \text{(VII.3,88)}$$

Dacă se consideră că în soluție există numai forma oxidată a depolarizantului, adică [Red] = 0, ecuația de mai sus devine :

$$I = K'[\mathrm{Red}]_0 \qquad \text{(VII.3,89)}$$

Dacă din ecuațiile (VII.3,80) și (VII.3,82) se calculează concentrația formei oxidate și formei reduse, iar valorile obținute sînt introduse în ecuația lui Nernst, se obține :

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{I_d}{K[\mathrm{Ox}] - I_d} \frac{K}{K'} \qquad \text{(VII.3,90)}$$

Dacă se notează $K[\mathrm{Ox}] = I_L$ (în care I_L este curentul limită de difuzie catodic), ecuația (VII.3,90) devine :

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{I_d}{I_L - I_d} \sqrt{\frac{D}{D'}} \qquad \text{(VII.3,91)}$$

deoarece raportul constantelor lui Ilkovic este proporțional cu rădăcina pătrată a raportului constantelor de difuzie :

$$K/K' = \sqrt{D/D'} \qquad \text{(VII.3,92)}$$

Ținînd seama că, de cele mai multe ori, $D \simeq D'$, rezultă că : $D/D' = 1$ și deci, ecuația (VII.3,91) devine :

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{I_d}{I_L - I_d} \qquad \text{(VII.3,93)}$$

care reprezintă ecuația cea mai simplă pentru curba catodică reversibilă. Din această ecuație se observă că: dacă I_d este zero, atunci φ tinde spre ∞ și deci potențialul ia valori pozitive mari, iar dacă $I_d = I_L$, atunci φ tinde spre $-\infty$ și deci potențialul ia valori negative mari la curentul de difuzie.

Între aceste valori extreme ale curentului se găsesc valorile reale de potențial, așa cum sînt arătate în figura VII.6 care reprezintă așa-numita treaptă sau undă polarografică. Punctul de pe jumătatea de treaptă, care corespunde jumătății curentului de difuzie (care este și punctul de inflexiune a curbei), se numește jumătatea de treaptă sau semiundă, iar

potențialul jumătății de treaptă sau potențialul de semiundă se notează cu $\varphi_{1/2}$.

Valoarea potențialului de semiundă se deduce ușor din ecuația curbei polarografice, dacă se consideră :

$$I_d = I_L/2 \qquad \text{(VII.3,94)}$$

În acest caz, ecuația (VII.3,91) devine :

$$\varphi_{1/2} = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} \ln \sqrt{\frac{D}{D'}} \qquad \text{(VII.3,95)}$$

iar ecuația (VII.3,93) devine :

$$\varphi_{1/2} = \varphi^0 \qquad \text{(VII.3,96)}$$

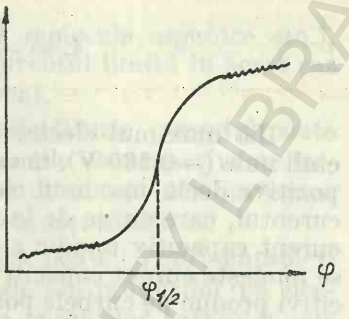


Fig. VII.6. — Unda polarografică și potențialul de semiundă $\varphi_{1/2}$.

Potențialul de semiundă este constant și independent de concentrația depolarizantului, de caracteristicile capilarei și este practic egal cu potențialul standard care depinde de natura depolarizantului. Dacă se variază concentrația unei substanțe, se obțin curbe care se deosebesc prin înălțime, înclinare și potențial de descărcare. Prin creșterea concentrației substanței, potențialul de descărcare se deplasează spre valori mai pozitive și curba este mai oblică. Potențialul de semiundă, însă, rămîne constant. De aici reiese o proprietate importantă a curbei polarografice reversibile : simetria ei față de potențialul de semiundă.

3.3.4.2.1. *Curentul capacitiv sau curentul de încărcare.* Stratul dublu electric la interfața picătură de mercur/electrolit se încarcă cu o anumită cantitate de electricitate, în momentul închiderii circuitului de polarizare. Aceasta înseamnă că pentru atingerea potențialului de polarizare se consumă inițial un anumit curent în procesul de încărcare a stratului dublu electric. Acest curent nu este legat de procesele electrochimice și de aceea se numește curent de încărcare sau curent capacitiv. La electrozii staționari, curentul capacitiv este aproape egal cu zero, deoarece imediat după introducerea lor se scurge o cantitate de curent neglijabilă pentru formarea stratului dublu, care este stabil. La electrozii picători, fiecare picătură trebuie să se încarce, ceea ce face ca existența curenților capacitivi să fie perpetuă. Mărimea lor este de ordinul 10^{-7} A/V, iar în cazul electrodului curgător valoarea curenților capacitivi este de 10^{-4}A/V.

Expresia pentru mărimea curentului capacitiv, pentru electrodul picător de mercur, a fost dedusă de Ilkovic :

$$i_c = \partial\sigma/\partial t = \varphi \, \partial C/\partial t \qquad \text{(VII.3,97)}$$

în care σ este sarcina electrică, φ potențialul electrodului față de maximul electrocapilar, iar C capacitatea electrodului care variază cu creșterea picăturii. Dacă se consideră că $C = C's$, unde C' este capacitatea specifică, iar s suprafața instantanee ($s = 0{,}85\, m^{2/3}t^{2/3}$), atunci :

$$i_c = \varphi C' \frac{ds}{dt} = \frac{2}{3} 0{,}85 \, \varphi C' m^{2/3} t_1^{-1/3} \qquad \text{(VII.3,98)}$$

C' depinzînd de natura ionilor din soluție, deci și i_c va depinde de natura ionilor.

De aici se vede că la un potențial constant, curentul capacitiv instantaneu atinge valorile maxime la începutul formării picăturii și valori minime la sfîrșitul existenței picăturii.

În polarografia cu galvanometru se înregistrează doar curentul capacitiv mediu, care este dat de relația :

$$\bar{i}_c = \frac{1}{t_1}\int_0^{t_1} i_c \, dt = 0{,}85 \; \varphi C' m^{2/3} t_1^{-1/3} \qquad \text{(VII.3,99)}$$

La maximul electrocapilar, căruia îi corespunde și potențialul sarcinii nule (−0,560 V), unde nu există încărcare, $i_c = 0$. La potențiale mai pozitive decît maximul electrocapilar, suprafața este încărcată pozitiv și curentul, care curge de la picătură la electrodul de referință, se numește curent capacitiv anodic și se înseamnă cu minus. În situație inversă, el se numește curent capacitiv catodic și se înseamnă cu plus. Curenții capacitivi produc pe curbele polarografice oscilații. În jurul maximelor electrocapilare, oscilațiile se reduc la zero.

La cercetarea polarografică a soluției care conține numai electrolit indiferent, fără depolarizant, se observă un curent ceva mai mare decît curentul de încărcare. Această creștere a curentului, i_f, este de natură faradaică și este cauzată de reducerea urmelor de impurități reductibile în soluție.

Suma curentului capacitiv și a curentului faradaic se numește curent rezidual :

$$i_r = i_c + i_f \qquad \text{(VII.3,100)}$$

3.3.4.2.2. *Curenții totali de difuzie.* Cînd în soluția de electrolit depolarizantul este într-o concentrație mai mică de 10^{-3} M, concentrația la PHE poate să scadă în timpul electrolizei pînă la zero, datorită transportului depolarizantului prin difuzie la electrod. În această situație, curentul este constant și independent de tensiunea aplicată, luînd naștere palierul superior al treptei polarografice. Treapta obținută în soluții de electrolit de conductivitate mică poate fi deplasată cu valoarea iR față de treapta obținută în soluții făcute conductibile prin adăugarea unui electrolit indiferent. De asemenea, dacă lipsește electrolitul indiferent și sînt prezenți ioni supuși transformărilor electrochimice, curentul total de difuzie este influențat și de cîmpul electric existent, care face ca în afara difuziei să mai aibă loc și o deplasare a ionilor sub influența migrării ionilor, care dă naștere la un curent de migrare. Sensul migrării este acela al difuziei, dacă depolarizantul este atras de electrodul picător. În acest caz, electrodul picător este catod și pe el are loc reducerea cationilor. Curentul total i_t reprezintă suma curenților de difuzie, i_d, și de migrare, i_m.

$$i_t = i_d + i_m \qquad \text{(VII.3,101)}$$

Partea curentului total dată de migrare se calculează cu ajutorul numerelor de transport t_+.

Curentul de migrare al cationului este dat de produsul dintre numărul de transport t_+ și curentul total i_t.

$$i_m = t_+ i_t = \frac{u_+}{u_+ + u_-} i_t \qquad \text{(VII.3,102)}$$

Dacă la catodul de mercur picător are loc reducerea anionilor (IO_3^- etc.), sensul curentului de migrare este invers semnului difuziei, deoarece anionii sînt respinşi de catod. În acest caz este valabilă relaţia :

$$i_t = i_d - i_m \qquad \text{(VII.3,103)}$$

În cazul particulelor neîncărcate (oxigen, molecule organice etc.), acestea ajung la electrod numai prin difuzie. Curentul limită în acest caz nu variază la adăugarea unui electrolit indiferent.

În afara proceselor controlate de curentul de difuzie, curentul poate fi controlat prin reacţii de echilibru, în care speciile electroactive se formează pe suprafaţa electrodului din speciile ce difuzează sau prin procese catalitice, cărora le corespund aşa-numiţii curenţi catalitici.

De asemenea, forma curbelor polarografice poate fi influenţată şi de procesele de adsorbţie fie ale reactanţilor, fie ale produşilor pe electrodul picător. Influenţa adsorbţiei şi uneori a curenţilor catalitici este atît de puternică, încît produce modificări importante sau chiar scindări în două componente ale undei polarografice.

3.3.4.3. *Metode voltametrice de studiu al reacţiilor electrochimice.* Astăzi se cunosc şi se utilizează un număr considerabil de tehnici electrochimice derivate din polarografie, care sînt folosite atît în scopuri analitice cît şi la determinarea parametrilor cinetici ai reacţiilor electrochimice anorganice şi organice. De aceea, vom prezenta pe scurt cîteva dintre aceste metode.

a) *Polarografia oscilografică* aplică, cu viteză mare, tensiuni variabile de diferite forme (sinusoidale, rectangulare etc.), urmărindu-se la osciloscraf variaţia corespunzătoare de curent, prin intercalarea în circuitul de curent a unei rezistenţe etalon în locul galvanometrului folosit în polarografia clasică. Cu această metodă se obţin curbe potenţial-curent, derivatele şi integralele lor, care se folosesc în scopuri analitice şi cinetice.

b) *Polarografia în curent alternativ* constă în suprapunerea unei unde sinusoidale sau rectangulare peste potenţialul în curent continuu folosit în mod obişnuit în polarografie. Metoda se foloseşte şi ea la determinarea valorii parametrilor cinetici (constante de viteză, coeficienţi de transfer) precum şi la determinări analitice, în special, la determinări de urme de substanţe.

c) *Voltametria de stripping* este o metodă de analiză care implică două operaţii distincte : 1) concentrarea constituentului ce se dozează prin electrodepunere pe un electrod ; 2) redizolvarea sa electrochimică şi măsurarea cantităţii redizolvate. Fiecare etapă poate să cuprindă o electroliză completă sau parţială a cantităţii materialului luat spre analiză. Voltametria de stripping a devenit una dintre cele mai eficiente metode de dozare a urmelor unor elemente, cu o sensibilitate remarcabilă, putînd ajunge pînă la valori de 10^{-9}—10^{-10}M.

d) *Voltametria ciclică* este o formă de voltametrie ce se poate aplica mai ales la electrozi staţionari. Ea este folosită adesea pentru determinarea existenţei intermediarilor în reacţiile electrochimice. Tehnica de

lucru constă în variația în timp a potențialului de electrod prin aplicarea unui impuls triunghiular de tensiune de la un generator de impulsuri, prin intermediul unui potențiostat. Creșterea potențialului se face deci cu viteză constantă pînă la o anumită valoare, iar apoi direcția sa de creștere se inversează. În timpul ciclului de creștere și descreștere a tensiunii triunghiulare se măsoară curentul corespunzător, care se trasează funcție de potențialul aplicat, obținîndu-se așa-numita voltamogramă ciclică. Voltametria ciclică este poate cea mai folositoare metodă calitativă de studiu al reacțiilor electrochimice ce decurg în mai multe etape. Se pot obține însă și date semicantitative pentru estimarea vieții intermediarilor. Viteza de baleiere a potențialului este un factor de primă importanță în aplicarea metodei. Astfel, la viteze mari de baleiere, se poate pune în evidență existența intermediarilor instabili, care la viteze de baleiere mai mici se descompun înainte de a fi observați.

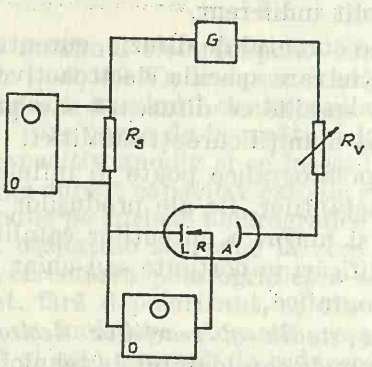


Fig. VII.7. — Schema de principiu a metodei de polarizare galvanostatică impulsională: G — generator de impulsuri; R_v — rezistor variabil; R_s — rezistor standard; O — oscilograf; L — electrod de lucru; A — electrod auxiliar; R — electrod de referință.

3.3.5. *Metoda galvanostatică.* Metoda galvanostatică, numită și metoda treptei de curent, constă în aplicarea unui impuls de curent între electrodul de lucru și electrodul auxiliar al unei celule de electroliză, urmărindu-se simultan la un oscilograf variația potențialului electrodic (tranzientul de potențial) între electrodul de lucru și electrodul de referință. Schema electrică completă a metodei galvanostatice este prezentată în figura VII.7.

Variația la electrozi a concentrației speciilor electroactive funcție de distanță și timp, în cazul aplicării unui impuls de curent constant, necesită rezolvarea ecuației de difuzie a lui Fick, pentru condiții inițiale și limită specifice. Weber[12] și Sand[13] au obținut soluțiile ecuației pentru următoarele condiții inițiale și limită: $c = c_0$ la $t = 0$, între $x = 0$ și $x = \infty$, cînd $t > 0$ $c = c_0$, c fiind concentrația la $x = 0$ și c_0 concentrația în soluție. Aceste condiții arată că concentrația va avea aceeași valoare c la timpul $t = 0$, la orice distanță x de la suprafața electrodului. De asemenea, concentrația c trebuie să fie constantă în orice moment în interiorul soluției (la distanța $x \to \infty$ de la suprafața electrodului), ceea ce indică lipsa convecției în zona straturilor Nernst.

[12] H. F. Weber, *Wird. Ann.*, 7, 536 (1879).
[13] H. J. S. Sand, *Phil. Mag.*, 1, 45 (1900) *Z. phys. Chem.*, 35, 641 (1900).

Integrala ecuației diferențiale a lui Fick pentru aceste condiții inițiale și limită este exprimată de relația :

$$c_{x,t} = c_0 - \frac{J}{\sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{\partial t}{\sqrt{t}} \, e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \qquad \text{(VII.3,104)}$$

sau

$$c_{x,t} = c_0 - \frac{2J\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} + \frac{Jx}{D} \operatorname{erfc} \frac{x}{4Dt} \qquad \text{(VII.3,105)}$$

unde J reprezintă fluxul de difuzie, erfc este complementul funcției erorilor, iar celelalte litere au semnificația cunoscută. Din ecuația (VII.3,105) se observă că $c_{x,t}$ depinde, printre altele, și de fluxul constant de difuzie. Trecerea de la fluxul de difuzie la curentul constant de difuzie se face folosind relația cunoscută dintre fluxul de difuzie și curent :

$$i_d/zF = J \qquad \text{(VII.3,106)}$$

În acest fel, ecuația pentru $c_{x,t}$ devine :

$$c_{x,t} = c_0 - \frac{2i_d\sqrt{t}}{zF\sqrt{\pi D}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} + \frac{i_d x}{zFD} \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \qquad \text{(VII.3,107)}$$

Dacă se ia în considerare și condiția $x = 0$, ecuația devine :

$$c_{x,t} = c_0 - \frac{2i_d\sqrt{t}}{zF\sqrt{\pi D}} = c_0 - \frac{2i_d}{zF} \left(\frac{t}{\pi D} \right)^{1/2} \qquad \text{(VII.3,108)}$$

Această ecuație, care poartă numele de ecuația lui Sand, arată că la suprafața electrodului concentrația speciilor electroactive variază funcție de rădăcina pătrată a timpului, adică inițial ea scade rapid și mai tîrziu, din ce în ce mai încet.

3.3.5.1. *Timpul de tranziție.* Pornind de la ecuația (VII.3,108) se poate defini timpul de tranziție astfel : sub acțiunea unui curent de electroliză aplicat la electrozii unei celule, concentrația speciilor electroactive scade cu rădăcina pătrată a timpului, astfel că după o anumită perioadă de timp (numit timp de tranziție și notat cu τ) în zona PHE a stratului dublu valoarea concentrației este zero. La valori ale timpului mai mari decît timpul de tranziție, din cauza scăderii concentrației speciilor electroactive, la PHE se va produce o variație rapidă a potențialului pînă la o altă valoare la care are loc un nou proces de reducere. Timpul de tranziție a fost pus în evidență pentru prima oară de către Sand și Karaoglanoff[13,14] dar a fost studiat și denumit ca atare de către Butler și Armstrong[15].

Valoarea timpului de tranziție se obține din ecuația (VII.3,108), cînd $c = 0$:

$$\tau = \frac{\pi}{4} D \left(\frac{zF}{i_d} c_0 \right)^2 \qquad \text{(VII.3,109)}$$

[14] Z. Karaoglanoff, *Z. Elektrochem.*, 12, 5 (1906).
[15] I. A. V. Butler, G. Armstrong, *Proc. Roy. Soc.*, 139 A, 406 (1933).

sau

$$\sqrt{\tau} = \frac{\sqrt{\pi} zF \sqrt{D} c_0}{2 i_d} \qquad \text{(VII.3,110)}$$

Din această relaţie se observă că produsul $i_d\sqrt{\tau}$ este proporţional cu concentraţia substanţei electroactive sau că rădăcina pătrată a timpului de tranziţie este proporţională cu concentraţia în soluţie a speciei electroactive. Această proprietate are o mare utilitate practică, fiind baza metodei de analiză cronopotenţiometrică. Se observă de asemenea că timpul de tranziţie variază mult cu variaţia curentului. Limitele în care poate fi reglat timpul de tranziţie sînt determinate de interferenţa convecţiei (curenţi de convecţie naturală), care poate afecta difuzia şi de încărcarea stratului dublu electric (o parte mică de curent fiind folosită iniţial pentru încărcare).

3.3.5.2. *Cronopotenţiometria.* Cronopotenţiometria este o metodă electrochimică de analiză care se bazează pe măsurarea variaţiei potenţialului electrodic funcţie de timpul de tranziţie în cursul trecerii la electrozi, pentru o perioadă scurtă, a unui curent de intensitate constantă. Timpul de tranziţie poate fi determinat cu ajutorul curbei ce descrie dependenţa de timp a potenţialului electrodic, pornind din momentul aplicării la electrozi a curentului constant.

Pentru procese reversibile, valorile c_0 (pentru concentraţia speciilor ce se reduc) şi c_R (pentru concentraţia speciilor ce se oxidează) se pot substitui în ecuaţia lui Nernst pentru potenţialele reversibile de electrod, obţinîndu-se dependenţa potenţial-timp :

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_0}{c_R} = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_0 - \dfrac{2i_d}{zF}\left(\dfrac{t}{\pi D_0}\right)^{1/2}}{c_R + \dfrac{2i_d}{zF}\left(\dfrac{t}{\pi D_R}\right)^{1/2}} \qquad \text{(VII.3,111)}$$

Dacă în acestă ecuaţia se exprimă concentraţia c_0 funcţie de timpul de tranziţie şi considerînd pe $c_R = 0$, se obţine :

$$\varphi = \varphi_{\tau/4} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\sqrt{t}} \qquad \text{(VII.3,112)}$$

în care:

$$\varphi_{\tau/4} = \varphi_{1/2} = \varphi^0 + \frac{RT}{2zF} \ln \frac{D_R^{1/2}}{D_0^{1/2}} \qquad \text{(VII.3,113)}$$

În ecuaţiile (VII.3,112) şi (VII.3,113), φ este potenţialul la orice timp t, $\varphi_{\tau/4}$ corespunde potenţialului de semiundă. $\varphi_{\tau/4}$ este caracteristic fiecărei substanţe active şi este independent de concentraţia acesteia. Ecuaţia (VII.3,112) poartă numele lui Karaoglanoff, descoperitorul ei [14]. Grafic, $\varphi_{\tau/4}$ este exprimat în figura VII.8.

Din valoarea lui $\varphi_{\tau/4}$ este posibil a se determina natura ionilor ce se reduc, exact ca și în cazul potențialului de semiundă $\varphi^{1/2}$ din polarografie, iar cu ajutorul lui τ se poate determina concentrația acestor specii folosind ecuația (VII.3,114).

Dacă se trasează dependența $\sqrt{\tau}$ funcție de concentrație se obțin drepte ce reprezintă curbele de calibrare care servesc drept bază a cronopotențiometriei cantitative.

Funcția $i\sqrt{\tau}/c$ se numește constanta timpului de tranziție sau constanta cronopotențiometrică.

Pentru electrozii solizi, ecuația timpului de tranziție este de forma :

$$\tau^{1/2} = \frac{8{,}55 \cdot 10^2 z D^{1/2} c_0}{i} \qquad \text{(VII.3,114)}$$

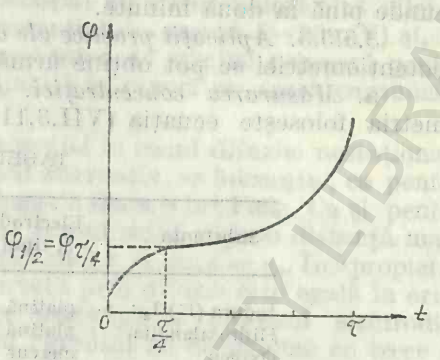


Fig. VII.8. — Cronopotențiogramă și potențialul Karaoglanoff $\tau/4$.

Dacă ecuația (VII.3,113) sau (VII.3,114) ar fi valabilă fără restricții, atunci produsul $i\sqrt{\tau}$ ar trebui să fie independent de i și s-ar putea stabili o curbă de calibrare liniară funcție de c. S-a observat că pentru unele reacții această dependență este valabilă, iar pentru multe altele nu este valabilă. Această îndepărtare de la cerințele ecuației (VII.3,113) sau (VII.3,114) se datorește faptului că în cronopotențiometrie curentul nu este folosit în exclusivitate în reația de oxidare sau de reducere a speciilor active. Astfel, s-a constatat că densitatea totală de curent poate fi divizată în următoarele componente :

$$\frac{i\tau^{1/2}}{c_0} = \begin{matrix}\text{Componen-}\\ \text{tul ecua-}\\ \text{ției Sand}\end{matrix} + \begin{matrix}\text{Încărcarea}\\ \text{stratului}\\ \text{electric}\\ \text{dublu}\end{matrix} + \begin{matrix}\text{Efectul}\\ \text{oxizilor}\end{matrix} + \begin{matrix}\text{Efectul}\\ \text{adsorbției}\end{matrix} \qquad \text{(VII.3,115)}$$

Toți factorii de corecție din ecuația (VII.3,115) sînt de forma : constantă/$c_0 \times \sqrt{\tau}$, astfel că pentru constanta cronopotențiometrică se poate scrie relația :

$$\frac{i\sqrt{\tau}}{c_0} = 10^{-3}\frac{\sqrt{\pi} z F D^{1/2}}{2} + \frac{B}{c_0\sqrt{\tau}} \qquad \text{(VII.3,116)}$$

unde curentul este exprimat în mA /cm², iar c_0 în mmol/l. Menționăm că pentru un anumit sistem de electrozi și electroliți activi, unul sau mai mulți componenți pot să fie neglijați.

Din ecuația (VII.3,116) se observă că, în general, eroarea poate fi redusă fie prin creșterea concentrației speciilor, fie prin mărirea timpului de tranziție. În ceea ce privește timpul de tranziție, trebuie avut în vedere că el nu poate depăși anumite limite, datorită apariției convecției care poate provoca modificări ale concentrației la electrozi.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prin elaborarea unor celule de lucru adecvate se poate obține un timp de tranziție de ordinul zecilor de minute, cu toate că în mod obișnuit timpul de tranziție nu poate să depășească valori de la cîteva zeci de secunde pînă la două minute.

3.3.5.3. *Aplicații practice ale cronopotențiometriei.* Cu ajutorul cronopotentiometriei se pot obține următoarele mărimi fizico-chimice :

a. *Măsurarea concentrației.* Ca metodă analitică, cronopotențiometria folosește ecuația (VII.3,110) sau (VII.3,114). Domeniul de con-

TABELUL VII.2

Substanța	Electrodul de lucru și tipul de reacție	Electrolitul indiferent
Iodura (I^-) I_2	platină — oxidare	H_2SO_4 1 M
Hidroxilamina	platină — oxidare	H_2SO_4 1 M
Oxigen	mercur — reducere	NaOH 1 M
Zinc	mercur — reducere	KNO_3 0,1 M
Cobalt (II)	mercur — reducere	KCl 1 M
Crom (IV)	platină — reducere	H_2SO_4 1 M

centrație pentru care ea se poate folosi cu precizie nu poate fi extins la concentrații mai mici de 10^{-4}M. În tabelul VII.2 sînt prezentate cîteva substanțe ale căror concentrații pot fi determinate prin cronopotențiometrie.

b. *Evaluarea constantelor de difuzie.* La evaluarea cronopotențiometrică a constantei de difuzie D, se măsoară timpul de tranziție τ la diferite valori ale densității de curent și se controlează dacă produsul $i\sqrt{\tau}$ este independent de i. Valoarea constantei de difuzie se calculează cu ajutorul formulei :

$$D^{1/2} = \frac{i\,\tau^{1/2}}{8{,}55 \cdot 10^4\, z c_0} \qquad \text{(VII.3,117)}$$

unde i este dat în μA și c_0 în mmol/l. Pentru obținerea unor rezultate bune trebuie să se ia toate precauțiile caracteristice cronopotențiometriei (concentrația speciei active să nu depășească 5—10 mM, iar timpul de tranziție să nu fie mai mare de 5—30 s.

3.3.6. *Impedanța de difuzie în curent alternativ.* Dacă la un electrod cuplat într-o celulă de electroliză se aplică un curent alternativ, concentrația ionilor care mențin procesul electrodic va varia periodic în vecinătatea acestuia. Cu alte cuvinte, curentul alternativ va produce o stare nestaționară în timpul căreia concentrația speciilor electroactive va fi variabilă în timp și spațiu. Această distribuție a concentrației va fluctua cu aceeași frecvență ca și curentul. Warburg [16] și Kruger [17] au arătat, încă din 1899 și, respectiv, 1903 , că variația concentrației apare ca o undă ce se amortizează dinspre electrod spre soluție.

O caracteristică a variației concentrației în cazul polarizării electrozilor în curent alternativ este aceea că ea este mult mai mică decît cea a polarizării în curent continuu. De aceea, polarizarea în curent alternativ este foarte potrivită pentru studiul proceselor de electrod în care se urmă-

[16] E. Warburg, *Wied. Ann.*, 67, 493 (1899).
[17] F. Kruger, *Z. phys. Chem.*, 45, 1 (1903).

rește îndepărtarea supratensiunii de difuzie. Cele mai simple modificări produse de curentul alternativ la electrozi sînt acelea pentru electrozi plani, la care densitatea de curent este suficient de scăzută pentru a produce numai variații periodice de potențial ale căror valori sînt mici în raport cu RT/F (adică variații de potențial de numai 5—10 mV) și, de asemenea, pentru electrozi la care cantitatea de sarcină necesară pentru încărcarea stratului dublu este neglijabilă în raport cu aceea consumată în procesul de electrod.

Pentru calculul variației concentrației în cazul difuziei nestaționare la electrozi plani, provocată de curentul alternativ, se folosește, ca pentru orice proces de difuzie nestaționară, legea a doua a lui Fick. Ca și pentru curentul continuu, condițiile inițiale și limită arată că la o distanță mare de la suprafața electrodului, adică atunci cînd $x \to \infty, c = c_0$. În apropierea electrodului, sarcina electrică transportată prin difuzie este egală în orice moment cu cantitatea de sarcină ce participă la procesul electrodic, adică curentul de difuzie este egal cu curentul de electroliză ce trece la electrod.

În cazul curentului alternativ, densitatea de curent este exprimată de relația :

$$i = I \sin \omega t \qquad \text{(VII.3,118)}$$

în care I este amplitudinea densității de curent, iar $\omega = 2\pi\nu$ este frecvența unghiulară. Ecuația pentru difuzia liniară este de forma :

$$i_d = zFD\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} \qquad \text{(VII.3,119)}$$

sau, ținînd seama de expresia pentru curentul alternativ :

$$\frac{I}{zFD}\sin \omega t = \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} \qquad \text{(VII.3,120)}$$

care arată că gradientul de concentrație variază periodic, similar cu densitatea de curent.

Pentru obținerea undei de concentrație ($c_{x,t}$), Warburg și Kruger au rezolvat ecuația a doua a lui Fick în raport cu expresiile pentru curentul alternativ și gradientul de concentrație prezentate mai sus. Soluția ecuației Fick pentru aceste condiții este următoarea :

$$c_{x,t} = c_0 - \frac{I}{zF\sqrt{D\omega}} \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2D}}\, x\right) \sin\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2D}}\, x - \frac{\pi}{4}\right) \qquad \text{(VII.3,121)}$$

Cu ajutorul acestei ecuații se poate obține valoarea supratensiunii de difuzie nestaționară în curent alternativ, pornind de la ecuația generală pentru supratensiunea de difuzie și făcînd înlocuirile pentru valorile concentrației din această ecuație :

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c}{c_0} = \frac{IRT}{z^2F^2c_0\sqrt{D\omega}} \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right) \qquad \text{(VII.3,122)}$$

în care mărimea $\dfrac{RT}{z^2F^2c_0\sqrt{D}}$ se numește constanta Warburg.

Ecuația (VII.3,122) arată că supratensiunea este în întîrziere față de curent cu un unghi de fază de 45°. Direcția decalării de fază corespunde unui circuit RC și deci, raportul dintre supratensiune și curent η_d/I nu este o rezistență ohmică ci o impedanță de difuzie, care poartă denumirea de impedanță Warburg (W) cu un unghi de fază de capacitate $\varphi = \pi/4$. W este exprimată prin relația :

$$W = \frac{RT}{z^2F^2}\,\frac{1}{\sqrt{\omega}}\,\Sigma\,\frac{1}{c_0\sqrt{D}} \qquad \text{(VII.3,123)}$$

Impedanța Warburg (W) este compusă dintr-o rezistență de difuzie ohmică (R_d) și o capacitate de difuzie (C_d) legate fie în serie, fie în paralel, așa cum se poate observa în figura VII.9.

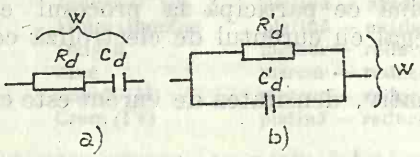


Fig. VII. 9. — Circuitul echivalent al impedanței Warburg (W) : a — circuit în serie ; b) circuit în paralel.

Deoarece supratensiunea de curent alternativ succede cu 45° curentul, trebuie să existe următoarele relații între C_d și R_d :

$$R_d = \frac{1}{\omega C_d} \quad \text{sau} \quad R'_d = \frac{1}{\omega C'_d} \qquad \text{(VII.3,124)}$$

În aceste condiții, valoarea impedanței componentei ohmice trebuie să fie egală cu cea capacitivă, pentru a satisface cerințele pentru 45°. Din circuitele echivalente în serie și în paralel pentru impedanța Warburg se poate scrie :

$$W = \sqrt{R_d^2 + \frac{1}{\omega^2 C_d^2}} = \sqrt{2}\,R_d = \frac{\sqrt{2}}{\omega C_d} \qquad \text{(VII.3,125)}$$

pentru circuit în serie, și :

$$\frac{1}{W} = \sqrt{\frac{1}{R_d'^2} + \omega^2 C_d'^2} = \frac{\sqrt{2}}{R'_d} = \sqrt{2}\omega C'_d \qquad \text{(VII.3,126)}$$

pentru circuit în paralel.

Elementele în circuitul echivalent sînt următoarele, dacă se ține seama de ecuația pentru W :

$$R_d = \frac{RT}{z^2F^2}\,\frac{1}{\sqrt{2\omega}}\,\Sigma\,\frac{1}{c_0\sqrt{D}} \qquad \text{(VII.3,127)}$$

$$C_d = \frac{z^2F^2}{RT}\sqrt{\frac{2}{\omega}}\,\Sigma\,\frac{1}{\dfrac{1}{c_0\sqrt{D}}} \qquad \text{(VII.3,128)}$$

pentru circuit în serie, și respectiv :

$$R'_d = \frac{RT}{z^2F^2}\sqrt{\frac{2}{\omega}}\sum\frac{1}{c_0\sqrt{D}} \qquad \text{(VII.3,129)}$$

$$C'_d = \frac{z^2F^2}{RT}\frac{1}{\sqrt{2\omega}}\frac{1}{\sum\frac{1}{c_0\sqrt{D}}} \qquad \text{(VII.3,130)}$$

pentru circuit în paralel.

Deoarece $R_d = 1/\omega C_d$, la frecvențe mari, cînd $\omega \to \infty$, R_d va tinde spre zero sau, ținînd seama de ecuația (VII.3,125), și $W \to 0$, cu alte cuvinte, odată cu creșterea frecvenței curentului alternativ, efectul difuziei va fi progresiv mai mic.

Se menționează că, datorită efectului capacității stratului dublu electric care se suprapune peste capacitatea de difuzie, supratensiunea de difuzie în curent alternativ nu poate fi determinată direct.

Capacitatea de difuzie C_d și rezistența de difuzie R_d se deosebesc de capacitățile și rezistențele electrice obișnuite prin aceea că depind de frecvența curentului alternativ. De aceea, în schemele electrice echivalente, C_d și R_d se notează în mod special sub forma impedanței Warburg (W). Așa de exemplu, schema electrică a impedanței de difuzie poate fi modelată cu ajutorul unui circuit RC, caracteristic liniilor de transmisie la care se integrează și rezistența soluției R_s și capacitatea diferențială a stratului dublu electric C_{sd}, așa cum se arată în figura VII.10. Circuitul din figura VII.10 se numește schema electrică echivalentă absolută a impedanței de difuzie.

Mărimea impedanței de difuzie W se obține din valorile rezistenței de difuzie R_d și a capacității de difuzie C_d din circuitul echivalent RC, pe baza ecuației :

$$W = \sqrt{R_d/2C_d} \qquad \text{(VII.3,131)}$$

3.4. *Difuzia convectivă la electrozi.* Procesele de difuzie la electrozi fiind destul de lente, pot fi accelerate prin agitarea soluției de electrolit sau, dacă aceasta nu este agitată în mod intenționat, este posibilă apariția con-

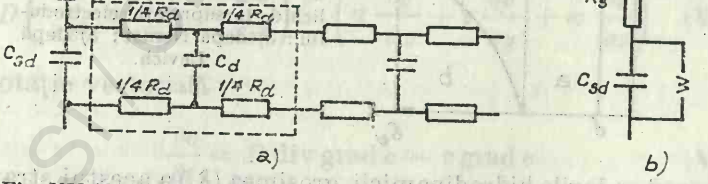


Fig. VII.10. *a*) Circuitul echivalent RC al impedanței Warburg : R_s — rezistența soluției de electrolit ; C_{sd} — capacitatea stratului dublu electric. *b*) Circuitul impedanței Warburg.

vecției naturale (datorită distribuției neregulate a densității în masa electrolitului). În aceste două cazuri se spune că transportul ionilor la suprafața electrozilor este asigurat prin difuzie convectivă.

Transportul speciilor electroactive în soluții agitate a fost abordat calitativ, pentru prima oară, de către Nernst și Brunner[6,7], pe baza cunoscutului model al stratului de difuzie limitrofă. În teoria calitativă a lui Nernst se postulează că grosimea acestui strat (δ) este independentă de natura proceselor electrochimice, de suprafața electrodului și de distribuția potențialului în soluție și că depinde de regimul de agitare, în conformitate cu ecuația :

$$\delta = \frac{\text{const.}}{U^n} \qquad \text{(VII.3,132)}$$

Această teorie a lui Nernst, utilă la timpul său, astăzi are numai o valoare istorică, deoarece pe de o parte, se bazează pe premisa greșită că în stratul de difuzie limitrofă lichidul este staționar și, pe de altă parte, nu permite aprecieri cantitative privind dependența grosimii sale de regimul de agitare.

De aceea, încă din 1932, Euken[18] a arătat că noțiunea de strat de difuzie limitrofă este inadecvată, mai ales în cazul soluțiilor agitate. El a încercat să elaboreze o teorie hidrodinamică privind transportul de masă în soluții agitate. Meritul de a elabora o teorie generală a difuziei convective la electrozi se datorește lui Levich[19]. Deoarece stratul de difuzie Nernst nu este compatibil cu difuzia convectivă, la început se va arăta modul în care apare stratul Prandtl de difuzie convectivă.

În toate cazurile interesante din punctul de vedere practic al transportului convectiv, numărul Reynolds (Re) este mai mare ca unitatea ($\mathrm{Re} = ul/\nu$), unde u este viteza fluidului, l distanța, iar ν viscozitatea cinematică. Curgerea unui fluid poate fi divizată în două regiuni și anume, o zonă a curgerii nevîscoase și o zonă adiacentă suprafeței electrodului, care poartă denumirea de stratul limită Prandtl. Apariția stratului limită Prandtl se explică prin aceea că viteza stratului de lichid în contact direct cu suprafața metalică este egală cu zero, dar odată cu creșterea distanței (x) de la suprafață, crește progresiv viteza (u) de deplasare a straturilor de lichid paralele cu suprafața. Această creștere progresivă a vitezei straturilor de lichid are loc pînă la atingerea vitezei maxime u_0, caracteristică pentru volumul soluției (vezi figura VII.11).

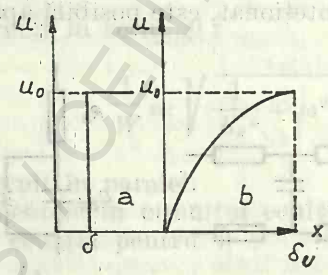


Fig. VII.11. — Variația vitezei de curgere a straturilor de lichid la suprafața electrodului : *a*) după Nernst ; *b*) după Levich.

În acord cu legile hidrodinamicii, grosimea (δ_u) a acestui strat depinde de viteza curgerii laminare a lichidului în raport cu suprafața electrodului și de viscozitatea cinematică a lichidului (ν) (viscozitatea cinematică este

[18] A. Euken, *Z. Elektrochem.*, 38, 341 (1932).

[19] B. Levich, *Acta Physicochimica USSR*, 17, 257 (1942) ; „Physicochemical Hydrodinamics", Moscow, 1959.

dată de raportul : viscozitate/densitate). S-a demonstrat că grosimea stratului Prandtl este exprimată de relația :

$$\delta_u = \sqrt{\nu x / u_0} \qquad \text{(VII.3,133)}$$

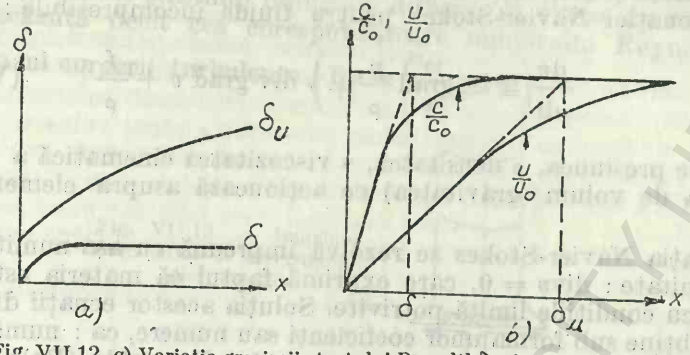


Fig. VII.12. *a*) Variația grosimii stratului Prandtl δ_u și a stratului Nernst de difuzie δ funcție de distanța x de la suprafața electrodului. *b*). Variația concentrației și vitezei de curgere cu distanța x de la suprafața electrodului.

Variația grosimii funcție de distanța x, atît a stratului Prandtl δ_u, cît și a stratului de difuzie limitrofă δ la un electrod plan este prezentată în figura VII.12. Transferul momentelor de viteză care determină distribuția vitezelor de curgere între straturi cu diferite viteze de curgere depinde de viscozitatea cinematică, iar transferul de materie între straturi cu concentrații diferite depinde de coeficientul de difuzie a electrolitului. Deoarece coeficienții de viscozitate cinematică pentru soluții de electrolit sînt de ordinul $10^{-2}cm^2 \cdot s^{-1}$, iar coeficienții de difuzie sînt de ordinul $10^{-5}cm^2 \cdot s^{-1}$, este evident că transportul de masă prin difuzie necesită un gradient de concentrație mult mai mare decît gradientul vitezei de curgere necesar pentru transferul momentului la aceeași viteză. Astfel, variația în concentrație are loc într-o zonă mult mai îngustă (stratul Nernst) decît variația în viteză de curgere (stratul Prandtl) sau, cu alte cuvinte, δ este mult mai îngust decît δ_u, așa cum se poate observa în figura VII.12 a și b.

3.4.1. *Ecuațiile difuziei convective.* Viteza variației concentrației în orice punct al soluției este dată de ecuația diferențială :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right) - \left(u\frac{\partial c}{\partial x} + v\frac{\partial c}{\partial y} + w\frac{\partial c}{\partial z}\right) \qquad \text{(VII.3,134)}$$

sau, în notație vectorială :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \operatorname{div} \operatorname{grad} c - v \operatorname{grad} c \qquad \text{(VII.3,135)}$$

unde t este timpul, D coeficientul de difuzie, iar u, v, w sînt componentele x, y, z ale vitezei v în punctele x, y, z. Primul termen exprimă legea a doua a lui Fick pentru difuzie, iar termenul secund exprimă variația în concentrație datorită convecției. Soluția acestei ecuații în raport cu condițiile limită potrivite permite calcularea vitezei maxime cu care poate fi trans-

portat la suprafața electrodului un component oarecare. Pentru a fi în măsură să rezolvăm în mod explicit ecuația de mai sus, trebuie să cunoaștem în primul rînd dependența funcțională a vectorului vitezei fluidului, v, de coordonatele sistemului în cazul curgerii neturbulente și turbulente (convecția naturală și convecția forțată). Aceasta necesită în primul rînd soluționarea ecuației Navier-Stokes pentru fluide incompresibile :

$$\frac{dv}{dt} = -\operatorname{grad}\frac{p}{\rho} + \nu \operatorname{div}\operatorname{grad} v + \frac{f}{\rho} \qquad \text{(VII.3,136)}$$

unde p este presiunea, ρ densitatea, ν viscozitatea cinematică a fluidelor, iar f forța de volum (gravitatea) ce acționează asupra elementului de fluid.

Ecuația Navier-Stokes se rezolvă împreună cu așa-numita ecuație de continuitate : $\operatorname{div} v = 0$, care exprimă faptul că materia este conservată *) și cu condițiile limită potrivite. Soluția acestor ecuații diferențiale se poate obține sub forma unor coeficienți sau numere, ca : numărul Pekle ($Pe = ul/D$), care este asemănător numărului Reynolds (Re) ; numărul Prandtl, care este dat de raportul ($Pe/Re = \nu/D = Pr$). Numărul Prandtl este deci întotdeauna mare în raport cu unitatea. Numărul Pekle este mare chiar la valori mici ale vitezei u, deoarece D este foarte mic. Aceasta este o indicație că difuzia moleculară este mică în comparație cu transportul convectiv al materiei. Deci la Pe mare, transportul se calculează pe baza legilor hidrodinamicii, iar lichidul se divide în două regiuni : o regiune departe de suprafața electrodului în care concentrația este constantă și o regiune relativ îngustă de la suprafață cu o variație rapidă a concentrației (stratul Prandtl), unde se ia în considerație viscozitatea cinematică a lichidului precum și difuzia moleculară.

Astfel se observă că în cazul stratului limită hidrodinamic (stratul Prandtl), spre deosebire de stratul Nernst, viteza de curgere a lichidului nu este zero ci, din contră, curenții de difuzie și curenții de convecție pot fi de același ordin de mărime.

3.4.2. *Electrodul disc rotativ.* Folosind metodele de calcul ale difuziei convective, Levich[19] a determinat grosimea stratului limită de difuzie și curenții de difuzie pentru diferite cazuri. Cel mai interesant caz este acela al electrodului disc rotativ, prin care se înțelege o suprafață netedă orizontală cu raza infinită ce se rotește cu o viteză unghiulară constantă într-un lichid infinit, în condițiile curgerii laminare (figura VII.13). Un asemenea electrod poate fi realizat în practică în următoarele condiții :

---

*) Variația masei ρ (conținută în volumul τ) în unitatea de timp este : $\int_{\tau} \partial\rho/\partial t \, d\tau$. Această variație este egală cu fluxul de masă ce traversează suprafața σ în unitatea de timp : $\int_{\sigma} \rho v n \, d\sigma =$ $= -\int_{\tau} \operatorname{div}(\rho v) \, d\tau$, de unde rezultă ecuația de continuitate : $\partial\rho/\partial t + \operatorname{div}(\rho v) = 0$. Dacă densitatea ρ nu variază cu timpul, $\partial\rho/\partial t = 0$, ecuația de continuitate devine : $\operatorname{div}(\rho v) = 0$, iar dacă densitatea este constantă în toate punctele fluidului, vom avea : $\operatorname{div} v = 0$, care arată că masa este conservată în sistem (n este vectorul unitar normal pe elementul de suprafață $d\sigma$).

a) raza sa este foarte mare în raport cu grosimea stratului limită de difuzie ; b) orice altă suprafață să fie la o distanță mult mai mare de electrodul rotativ decît mărimea razei sale ; c) neregularitățile suprafeței să fie mai mici decît grosimea stratului limită de difuzie ; d) viteza de rotație ω să fie mai scăzută decît cea corespunzătoare numărului Reynolds critic, pentru cazul curgerii turbulente $\left(\mathrm{Re} = \frac{r^2\omega}{\nu} > 10^5\right)$.

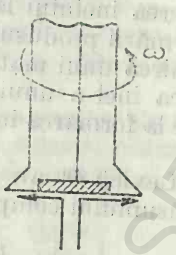


Fig. VII.13. — Imaginea schematică a electrodului disc rotativ.

Levich a calculat curentul de difuzie pornind de la o formulă de interpolare, considerînd în prealabil că grosimea stratului limită de difuzie este :

$$\delta_u = 1{,}8aD^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2} \qquad \text{(VII.3,137)}$$

în care D este constanta de difuzie iar a = constanta fără dimensiuni. Această constantă a fost evaluată de Levich la 0,8934, printr-o metodă de integrare aproximativă.

Gregory și Riddiford [20] au efectuat calcule mai precise obținînd pentru a valoarea :

$$a = 0{,}8934 + 0{,}316\,(D/\nu)^{0.36} \qquad \text{(VII.3,138)}$$

Din ecuația pentru δ_u se obține următoarea valoare pentru curentul de difuzie :

$$i_d = 0{,}554\,a^{-1}zFD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{-1/2}(c_0 - c) \qquad \text{(VII.3,139)}$$

sau pentru curentul limită :

$$i_L = 0{,}554\,a^{-1}zFD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}c_0 \qquad \text{(VII.3,140)}$$

Această relație arată că valoarea curentului limită de difuzie pentru electrodul rotativ este independentă de timp. Avantajele acestui electrod față de cel picător de mercur sînt : stabilitate mare, calcul ușor al curentului, posibilitatea de a studia atît reacții anodice cît și catodice. La electrod poate fi folosit, după necesități, orice metal solid.

Totuși, la valori ale curentului de difuzie mai scăzute decît valoarea limită, s-a observat că distribuția curentului este mai mare la periferia discului, datorită accesibilității mai mari a muchiilor. Distribuția neuniformă de curent va conduce la erori în studiile cinetice, așa cum a arătat Newman [21], mai ales în soluțiile cu concentrație mică și i_L mare. Distribuția neuniformă a curentului poate fi micșorată prin folosirea unui elec-

[20] D. Gregory, A. Riddiford, *J. Chem. Soc.*, 3756 (1956).
[21] J. Newman, *J. Phys. Chem.*, 70, 1327 (1966) ; *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1235 (1966).

trolit indiferent de concentrație mare sau prin folosirea unui electrod ce este înconjurat de un inel protector menținut la același potențial cu discul.

3.4.3. *Electrodul inel și disc rotativ.* O dezvoltare deosebit de interesantă a electrodului disc rotativ este aceea a electrodului inel și disc rotativ propusă în 1959 de către Frumkin și colaboratorii [22]. Sistemul constă dintr-un disc înconjurat de un inel metalic. Acest inel are rolul de a prelua anumiți compuși intermediari stabili ce pot fi formați pe disc. Concentrația intermediarilor poate fi determinată prin unul din următoarele procedee : a) menținerea inelului la un potențial a cărui valoare să permită reacția inversă formării produsului intermediar și măsurarea valorii curentului limită. Folosirea unui material metalic care să permită această reacție ; b) folosirea ca inel a unui material care este favorabil unei reacții care să conducă fie la formarea intermediarului, fie la oxidarea sau reducerea lui ulterioară.

Ivanov și Levich [23] au calculat valoarea curentului inelului I_i, corespunzător consumului complet de intermediar :

$$I_i = \frac{n_i}{n_d} \frac{I_i}{1 + (\zeta \delta_x / D_x)} N \qquad \text{(VII.3,141)}$$

în care I_i este curentul de disc corespunzător formării intermediarului, ζ viteza de conversie a intermediarului în produs final, n_d numărul de electroni consumați pe disc la formarea intermediarului, n_i numărul de electroni consumați pe inel pe mol de intermediar, iar N corespunde fracției totale de intermediar ce difuzează de pe disc și suferă reacții electrochimice pe inel.

Sistemul inel și disc rotativ este extrem de util în stabilirea mecanismului diferitelor reacții electrodice consecutive.

4. SUPRATENSIUNEA DE TRANSFER DE SARCINĂ

4.1. *Generalități.* Așa cum s-a arătat la începutul capitolului, reacțiile de electrod se disting de celelalte reacții chimice heterogene prin aceea că cel puțin una din etapele reacției globale este reacția de transfer de sarcină electronică sau, mai simplu, reacția de transfer de sarcină. Aceasta înseamnă că reacțiile electrochimice diferă fundamental de celelalte reacții chimice heterogene prin aceea că viteza lor depinde de diferența de potențial ce se stabilește la interfața electrod/soluție de electrolit. Acest factor furnizează criterii speciale pentru formularea mecanismelor proceselor de electrod care nu se întîlnesc la celelalte procese chimice.

Procesele de electrod pot fi clasate în trei grupe pincipale :

a) reacții în care are loc numai transferul sarcinii electronice cu modificări corespunzătoare ale sarcinilor ionice și a solvatării speciilor ce reacționează. Aceste procese sînt în special reacții simple redox, ca de exemplu : Ce^{+++}/Ce^{++++}, Fe^{++}/Fe^{+++}. O caracteristică importantă a unor asemenea reacții este aceea că nu are loc o rupere a legăturii chimice, așa cum aceasta este înțeleasă în mod convențional ;

b) reacții în care rezultă ruperi ale legăturii chimice și rearanjamente atomice ca urmare a reacției de transfer de sarcină. Specia rezultată din

[22] A. N. Frumkin, L. N. Nekrasov, B. G. Levich, Y. Ivanov, *J. Electroanal. Chem.*, 1, 84 (1959).

[23] Y. Ivanov, B. G. Levich, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 126, 1029 (1959).

reacția de transfer este un radical ionic sau neutru și de aceea reacția electrochimică nu poate fi considerată încheiată pînă cînd radicalii formați nu sînt transformați în compuși stabili prin alte reacții chimice;

c) reacții în care transferul de sarcină este precedat de etape chimice sau catalitice prin care se obțin specii ce suferă transferul electronic pentru a forma alți intermediari sau produși finali ai reacției generale.

Clasificarea de mai sus constituie baza de apreciere a complexității mecanismelor reacțiilor electrochimice și a dificultății stabilirii lor.

4.2. *Reacția simplă de transfer de sarcină și supratensiunea asociată acestui proces.* Teoria transferului de sarcină în reacții electrochimice a fost elaborată prima oară de către Butler[24] în 1924 și apoi de către Erdey-Gruz și Volmer[25] în 1930.

Pentru obținerea relației dintre viteza reacției de transfer de sarcină și potențial, se pornește de la cunoscuta ecuație obținută de Eyring în 1939 cu ajutorul teoriei vitezei absolute de reacție și a complexului activat[26]:

$$v = a(\varkappa kT/h)\exp\left(-\frac{\Delta G^{0\#}}{RT}\right) \qquad \text{(VII.4,1)}$$

în care a este activitatea speciilor electroactive, $\varkappa$ coeficientul de transmisie, k constanta Boltzmann, T temperatura absolută, h constanta Planck, iar $\Delta G^{0\#}$ energia liberă de activare pentru starea standard.

În continuare să considerăm reacția electrochimică simplă în care o substanță în stare oxidată O, de valență ionică z_+, este redusă într-o singură etapă de n electroni, pentru a forma substanța R, de valență ionică z_-, în care $z_- = z_+ - ne$. Se presupune că atît reactantul O, cît și produsul R se găsesc în electrolit. Ecuația stoechiometrică pentru reacția de mai sus este de forma:

$$O^{z+} + ne \rightleftharpoons R^{z-} \qquad \text{(VII.4,2)}$$

Această reacție, fiind determinantă de viteză, orice alt proces care o precede sau o succede se neglijează, fiind considerat la echilibru. În acord cu teoria vitezelor absolute de reacție și a complexului activat, reacția (VII.4,2) implică existența mai multor bariere de energie, așa cum se poate distinge în figura VII.14. În această figură, starea I arată că specia O este în soluție, iar pe metal se găsesc cei n electroni; în starea II specia O atinge cea mai apropiată poziție de electrod (de obicei PHE), cînd ea suferă o modificare corespunzătoare a învelișului de hidratare. Această stare se mai numește și stare preelectrodică (Frumkin), pentru care se consideră că elec-

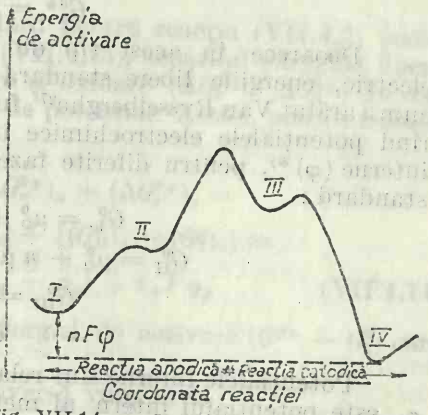


Fig. VII.14. — Curba energie de reacție—distanță pentru reacția de transfer de sarcină.

[24] I. A. V. Butler, *Trans. Faraday Soc.*, 19, 734 (1924).
[25] T. Erdey Gruz, M. Volmer, *Z. phys. Chem.*, 150 A, 203 (1930).
[26] T. N. Andersen, H. Eyring, „An Advanced Treatise of Physical Chemistry", vol. IV A „Electrochemistry", Academic Press, 1970, p. 247–343.

tronii sînt încă pe metal. Simbolul # are semnificația tranziției dintre starea II și starea III și descrie de fapt bariera de energie pentru reacția de transfer de sarcină. Starea III reprezintă starea preelectrodică a speciei R rezultată ca urmare a reacției de transfer. Starea IV reprezintă pe R în soluție. Deoarece bariera dintre starea II și III este bariera de energie cea mai mare, constanta de viteză pentru trecerea ei va fi cea mai mică. De aceea, viteza reacției (VII.4,2) poate fi exprimată de ecuația (VII.4,1).

În cele ce urmează, vom proceda la calculul general al vitezei reacției de transfer de sarcină, pornind de la considerentul că vitezele reacțiilor electrochimice se pot exprima fie în termeni convenționali (ca de exemplu, moli produși pe cm² pe secundă), fie (mult mai convenabil) sub forma curentului electric trecut la interfață. Astfel, dacă reacția implică trecerea a nF coulombi pe mol produs pe cm², viteza de reacție electrochimică (v), scrisă în funcție de densitatea de curent i (A/cm²), va fi $i = nFv$, așa cum s-a arătat la începutul capitolului. În felul acesta, viteza reacției (VII.4,2), denumită reacție catodică sau reacție de reducere, poate fi scrisă pentru grosimea δ a stratului de reacție :

$$i_c = a_{\mathrm{O}}\delta nF\,(\varkappa_- kT/h)\exp\left(-\Delta G_c^{0\#}/RT\right) \qquad \text{(VII.4,3)}$$

în care a_{O} este activitatea speciilor active O în soluție, în mol/cm³. Această activitate este legată de activitatea de suprafață $a_{\mathrm{O},s}$, mol/cm² prin relația :

$$a_{\mathrm{O}\,s} \cong a_{\mathrm{O}} \qquad \text{(VII.4,4)}$$

În mod similar, se poate scrie ecuația de viteză pentru reacția inversă, adică reacția de oxidare sau reacția anodică :

$$i_a = a_{\mathrm{R}}\delta nF\,(\varkappa_+ kT/h)\exp\left[-\Delta G_a^{0\#}/RT\right] \qquad \text{(VII.4,5)}$$

În aceste două ecuații, energiile libere de activare pentru cele două procese, $\Delta G_c^{0\#}$ și $\Delta G_a^{0\#}$ sînt exprimate de relațiile :

$$\Delta G_c^{0\#} = G_{\#}^0 - G_{\mathrm{I}}^0 \qquad \text{(VII.4,6)}$$

$$G_a^{0\#} = G_{\#}^0 - G_{\mathrm{IV}}^0 \qquad \text{(VII.4,7)}$$

Deoarece în acest tip de reacții sînt implicate specii încărcate electric, energiile libere standard ale diferitelor stări se pot exprima, așa cum a arătat Van Rysselberghe[27], funcție de potențialul electrochimic. Separînd potențialele electrochimice în potențiale chimice (μ) și potențiale interne (φ) *), pentru diferite faze, se poate scrie, pentru energiile libere standard :

$$G_{\mathrm{I}}^0 = \mu_{\mathrm{O}}^0 + n\,\mu_e^0 - nF\,\varphi_m \qquad \text{(VII.4,8)}$$

$$G_{\mathrm{II}}^0 = \mu_{\mathrm{O}}^0 + n\,\mu_e^0 + z_+F\,\varphi_p - nF\,\varphi_m \qquad \text{(VII.4,9)}$$

$$G_{\mathrm{III}}^0 = \mu_{\mathrm{R}}^0 + z_-F\,\varphi_p \qquad \text{(VII.4,10)}$$

$$G_{\mathrm{IV}}^0 = \mu_{\mathrm{R}}^0 \qquad \text{(VII.4,11)}$$

Potențialele interne sînt relative la soluția care se consideră ca zero : φ_m este potențialul intern al metalului, iar φ_p este potențialul intern al stării preelectrodice. Precizăm că starea preelectrodică coincide cu planul Helmholtz extern din teoria stratului dublu electric.

Pentru a determina i_a sau i_c este necesară cunoașterea lui $G^{0\#}$, dar din cauză că nu sînt cunoscute cu suficientă precizie structura și proprietățile stării de tranziție, $G^{0\#}$ nu poate fi calculată.

[27] P. Van Rysselberghe, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1226 (1949).

*) Vezi capitolul V, semnificația potențialului intern.

Relația dintre energia liberă de activare standard și potențial (care este o mărime măsurabilă) se obține fără a recurge la calculul lui $G^{0\#}$, prin folosirea coeficientului de transfer (introdus în electrochimie de Erdey Gruz și Volmer în 1930).

În acord cu concepția Erdey Gruz—Volmer, α reprezintă fracțiunea de supratensiune sau, mai clar, fracțiunea din energia electrică folosită în mod efectiv la accelerarea într-o anumită direcție a reacției de transfer de sarcină. Din acest motiv, coeficientul de transfer *) (α) este o mărime cuprinsă între 0 și 1.

Ținînd seama de cele prezentate mai sus, dacă se presupune că partea electrică a diferenței în energia liberă între starea activată și starea II, $(G^{0\#})_e - (G^0_{II})_e$, reprezintă o fracție din diferența energiei libere, între stările III și II se poate scrie relația :

$$(G^{0\#})_e - (G^0_{II})_e \equiv \alpha\,(G^0_{III})_e - (G^0_{II})_e = \\ = \alpha(z_- - z_+)F\,\varphi_p + nF\varphi_m = \alpha\,nF\,(\varphi_m - \varphi_p) \qquad \text{(VII.4,12)}$$

Ecuația (VII.4,12) arată că activarea constă în deplasarea unei particule încărcate pe o fracțiune de distanță a coordonatei de reacție (fig. VII.14), cuprinsă între starea preelectrodică și o anumită stare descărcată, și printr-un cîmp electric de intensitate constantă. Ținînd seama de teoria stratului dublu electric care arată că valoarea cîmpului electric este constantă între suprafața electrodului și PHE (dacă nu există adsorbție specifică), coordonata de reacție poate fi asociată cu distanța fizică normală la suprafața electrodului.

Pornind de la ecuația (VII.4,12), se poate demonstra :

$$(G^{0\#})_e - (G^0_{III})_e = (1 - \alpha)\,(G^0_{II})_e - (G^0_{III})_e = \\ = (\alpha - 1)\,nF\,(\varphi_m - \varphi_p) \qquad \text{(VII.4,13)}$$

Energia liberă de activare standard pentru reacția (VII.4,2) poate fi scrisă folosind ecuațiile (VII.4,12) și (VII.4,13), separînd energiile libere de activare pentru reacțiile de reducere și oxidare ($\Delta G^{0\#}_c$; $\Delta G^{0\#}_a$) în cei doi termeni, independent și dependent de potențial. Astfel, pentru reacția de reducere vom avea :

$$\Delta G^{0\#}_c = G^{0\#} - G^0_I = (\Delta G^{0\#}_c)_n + (\Delta G^{0\#}_c)_e = \\ = (\Delta G^{0\#}_c)_n + [(G^{0\#})_e - (G^0_{II})_e] + [(G^0_{II})_e - (G^0_I)_e] = \\ = (\Delta G^{0\#}_c)_n + \alpha\,nF\,(\varphi_m - \varphi_p) + z_+F\varphi_p \qquad \text{(VII.4,14)}$$

în care $(\Delta G^{0\#}_c)_n$ este partea chimică a energiei de activare ($G^{0\#} - G^0_I$) care este independentă de potențial.

În mod similar, pentru reacția inversă vom avea :

$$\Delta G^{0\#}_a = G^{0\#} - G^0_{IV} = \\ = (\Delta G^{0\#}_a)_n + (\alpha - 1)\,nF\,(\varphi_m - \varphi_p) + z_-F\,\varphi_p \qquad \text{(VII.4,15)}$$

*) Coeficientul de transfer definit aici este identic cu factorul de simetrie β folosit de unii autori (Parsons, Bockris, Horiuti).

Substituind ecuațiile (VII.4,14) și (VII.4,15) în ecuațiile (VII.4,3) și (VII.4,5) și de asemenea considerînd că atît coeficientul de transmisie cît și factorul de activitate sînt egali cu unitatea, vom avea :

$$i_c = a_O \delta\, nF(kT/h) \exp\left[-\frac{(\Delta G_c^{0\#})_n}{RT}\right] \exp\left[-\frac{\alpha n F \varphi_m}{RT}\right] \times \exp\left[-\frac{(\alpha n - z) F \varphi_p}{RT}\right] \quad \text{(VII.4,16a)}$$

$$i_a = a_R \delta nF(kT/h) \exp\left[-\frac{(\Delta G_a^{0\#})_n}{RT}\right] \exp\left[\frac{(1-\alpha) nF \varphi_m}{RT}\right] \times \exp\left[\frac{(\alpha n - z) F \varphi_p}{RT}\right] \quad \text{(VII.4,16b)}$$

Din ecuațiile (VII.4,16a) și (VII.4,16b) se observă că viteza reacțiilor electrochimice este determinată de : un factor chimic neelectric (energia liberă chimică de activare) ; un factor electric (coeficientul de transfer α) ; diferența de potențial intern între electrod și soluție ; potențialul la starea preelectrodică ; grosimea moleculară a stratului de reacție. Deoarece nu se cunoaște potențialul absolut de electrod, este imposibil să se determine viteza de reacție la intensitatea cîmpului electric egală cu zero. În schimb, se poate determina valoarea curentului (viteza de reacție) la un potențial măsurat în raport cu un electrod de referință, precum și efectul potențialului aplicat asupra curentului. Practic, numai funcție de aceste mărimi măsurabile se poate determina cinetica proceselor de electrod.

Constantele care se folosesc pentru a raporta asemenea informații sînt coeficientul de transfer α și densitatea curentului de schimb care definesc viteza de reacție la un potențial standard dat, așa cum se va arăta în cele ce urmează.

4.3. *Curentul de schimb și constanta de viteză*

Pentru reacția redox generală,

$$O + ne \rightleftharpoons R \quad \text{(VII.4,17)}$$

densitatea curentului faradaic total i este dată de ecuația :

$$i = i_c - i_a \quad \text{(VII.4,17a)}$$

în care i_c este curentul parțial catodic, iar i_a curentul parțial anodic. În ecuația (VII.4,17a) se neglijează curentul necesar pentru încărcarea stratului dublu electric și, de asemenea, se consideră condițiile polarizării staționare. În această ecuație, în acord cu convenția IUPAC de la Stockholm (1952) pentru potențiale de electrod [28], se consideră ca avînd valoare pozitivă curentul catodic (i_c) caracteristic proceselor de reducere [29].

Din discuția de la paragraful precedent, expresiile pentru i_c și i_a sînt următoarele :

$$i_c = nFc_O k_c \quad \text{(VII.4,18)}$$

$$i_a = nFc_R k_a \quad \text{(VII.4,19)}$$

[28] J. A. Cristiansen, M. Pourbaix, Compte rend. 17th Conf. IUPAC, Stockholm, 1953, p. 82—84.

[29] N. Tanaka, R. Tamamushi, *Electrochim. Acta*, 9, 963 (1964).

în care n este numărul de electroni implicați în procesul de transfer de sarcină, iar c_O și c_R sînt concentrațiile substanței oxidante O și, respectiv, a celei reducătoare R, la suprafața electrodului.

Constanta k_c, pentru procesul de reducere a lui O, și constanta k_a, pentru procesul de oxidare a lui R, sînt reprezentate de relațiile :

$$k_c = k_c^0 \exp(-\alpha nF\varphi/RT) \qquad \text{(VII.4,20)}$$

$$k_a = k_a^0 \exp(1-\alpha)nF\varphi/RT \qquad \text{(VII.4,21)}$$

în care φ este potențialul de electrod măsurat față de un electrod de referință în convenția europeană, α este coeficientul de transfer catodic, $(1-\alpha)$ este coeficientul de transfer anodic, iar k^0 corespunde constantei de viteză la $\varphi = 0$ și reprezintă partea neelectrică din energia de activare a procesului de transfer de sarcină (vezi (VII.4,16a) și (VII.4,16b)). În ecuațiile (VII.4,20) și (VII.4,21) se neglijează influența stratului dublu electric.

La potențialul de echilibru al electrodului (φ_e) curentul faradaic total (i) este egal cu zero, iar concentrația speciilor electroactive la suprafața electrodului (c) este egală cu concentrația lor în soluție (c_0). În aceste condiții, curenții i_c și i_a sînt egali și de semn contrar. Ei pot fi exprimați de relația :

$$i_c = |i_a| = i_0 = nFc_O^0 k_c^0 \exp[-\alpha nF\varphi_e/RT] = nFc_R^0 k_a^0 \exp[(1-\alpha)nF\varphi_e/RT] \qquad \text{(VII.4,22)}$$

în care mărimea i_0 se numește curentul de schimb. La potențialul standard φ_e^0 constantele k_a și k_c sînt egale cu constanta standard k_s, care este dată de relația :

$$k_s = k_c^0 \exp[-\alpha nF\varphi_e^0/RT] = k_a^0 \exp[(1-\alpha)nF\varphi_e^0/RT] \qquad \text{(VII.4,23)}$$

În aceste condiții se definește și curentul de schimb standard i_0^0 care corespunde condițiilor de echilibru pentru starea standard, adică $c_O^0 = c_R^0 = c^0 = 1$ M, și este exprimat de relația :

$$i_0^0 = nFc^0 k_s \qquad \text{(VII.4,24)}$$

Ecuațiile (VII.4,22) și (VII.4,24) arată că i_0 este expresia vitezei de reacție anodică și catodică pentru condiții de echilibru, cînd viteza procesului anodic este egală cu viteza procesului catodic.

Considerînd că $\alpha + (1-\alpha) = 1$, cu ajutorul ecuațiilor (VII.4,22) și (VII.4,23), se poate obține expresia pentru i_0 care are forma :

$$i_0 = nFk_s (c_O^0)^{(1-\alpha)} (c_R^0) \qquad \text{(VII.4,25)}$$

Ținînd seama că mărimile $i_0 = \text{A/cm}^2$; $nF = \text{C/mol}$; $c = \text{mol/cm}^3$, se poate deduce dimensiunea constantei de viteză din ecuația (VII.4,24) :

$$k_s = \frac{i_0}{nFc^0} = \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{C}} \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = \frac{\text{cm}}{\text{s}} = \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

Menționăm că atît curentul de schimb i_0 cît și constanta de viteză k_s, deduse mai sus, pot fi obținute cu ajutorul unor metode de măsurare adecvate. Ele sînt constantele de viteză fundamentale folosite în cinetica

proceselor de electrod. Așa de exemplu, constanta de viteză k_s pentru reacția de transfer de sarcină a cationilor metalelor alcaline are următoarele valori :

Cation	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
k_s cm·s^{-1}	0,022	0,040	0,011	0,011	0,016

În tabelul VII.3 sînt date valorile curentului de schimb pentru reacția de transfer de sarcină a protonului hidratat H_3O^+ pe diferiți electrozi.

TABELUL VII.3

Valorile lui i_0 pentru reacția de transfer de sarcină a ionului H_3O^+ în soluții de HCl sau H_2SO_4

Electrodul	i_0, A·cm^{-2}
Hg	$7 \cdot 10^{-13}$
Zn	$5 \cdot 10^{-11}$
Bi	$1 \cdot 10^{-10}$
Ga	$3 \cdot 10^{-10}$
Ag	$1 \cdot 10^{-8}$
Cu	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$
Au	$3 \cdot 10^{-7}$
Fe	$3 \cdot 10^{-6}$
Pt	0,1

4.4. *Curbele de polarizare sau curbele supratensiune-densitate de curent.* Reacțiile electrochimice se studiază cu ajutorul curbelor de polarizare, adică al curbelor care arată dependența curentului de electroliză de valoarea supratensiunii aplicate la electrod. Dacă luăm în considerare reacția anodică : $R - ne \rightarrow O$, se observă că la o creștere progresivă a potențialului anodului (φ_a), plecînd de la valoarea potențialului de echilibru (φ_e), intensitatea curentului de electroliză crește în același timp. Se pot trasa astfel curbe de curent funcție de potențialul anodic $i = f(\varphi)$. În cazul reacției catodice $O + ne \rightarrow R$, se observă că i crește în valoare absolută cînd φ_c devine progresiv mai negativ decît potențialul de echilibru φ_e.

Să considerăm că specia oxidată O și specia redusă R sînt cei doi termeni ai unui cuplu oxidoreducător de tipul :

$$R - ne \rightleftharpoons O$$

Și în acest caz se pot trasa curbele $i = f(\varphi)$ ale fiecărei reacții parțiale. Aceste curbe pot ocupa poziții relative diferite, așa cum se poate vedea din figurile VII.15 și VII.16. În figura VII.15 se observă că nu există nici o valoare de potențial pentru care cele două reacții să aibă loc în același timp cu o viteză apreciabilă, iar în figura VII.16 se observă că pentru un potențial φ_t oxidarea lui R are loc cu o viteză finită i_a în timp ce reducerea lui O are loc cu viteza finită i_c. Astfel, i_c este curentul parțial catodic (de reducere), iar i_a este curentul parțial anodic (de oxidare). Potențialul de echilibru φ_e corespunde unui curent total nul $i = i_c = i_a = 0$, deoarece în aceste condiții $i_c = i_a = i_0$, adică viteza de oxidare este egală cu viteza de reducere și compoziția soluției nu se schimbă. Astfel se poate construi în figura VII.16 poziția punctului corespunzător potențialului de echilibru φ_e. De asemenea, se poate construi curba intensității globale a lui $i = f(\varphi)$. Și în cazul figurii VII.15 există un potențial de echilibru, dar nu este posibil să se determine valoarea sa cu exactitate din traseul curbei.

Procesele oxidoreducătoare ale căror curbe $i = f(\varphi)$ sînt asemănătoare cu cele din figura VII.15 se numesc procese ireversibile sau lente.

Curenții anodici și curenții catodici se observă că sînt foarte mici la potențialul de echilibru φ_e. În cazul sistemelor ireversibile, dacă dorim să efectuăm o reacție anodică sau catodică cu o viteză apreciabilă, trebuie să mărim potențialul pînă la o valoare mult superioară lui φ_e. De notat că, în acest caz, reacția de oxidare nu poate avea loc în același timp cu reacția

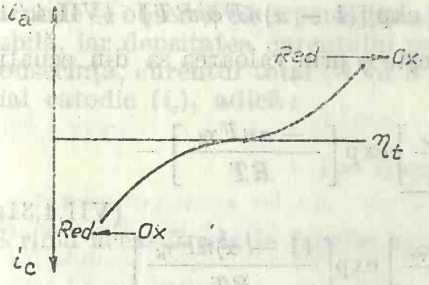


Fig. VII.15. — Dependența supratensiune-curent pentru reacții de transfer de sarcină ireversibile.

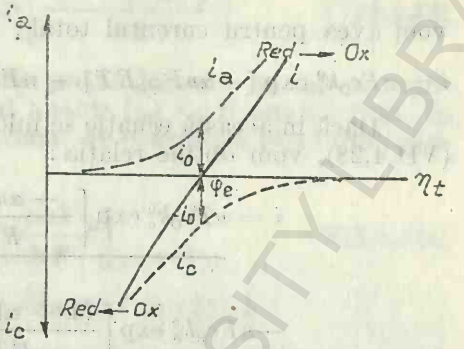


Fig. VII.16. — Dependența supratensiune-curent pentru reacții de transfer de sarcină reversibile.

de reducere. În conformitate cu normele existente, reacțiile electrochimice lente sînt acelea a căror supratensiune depășește 100 mV și a căror constantă de viteză este mai mică decît $2 \cdot 10^{-2}$ cm $\cdot s^{-1}$, iar curentul de schimb $i_0 < 10^{-4}$ A $\cdot cm^{-2}$.

În cazul sistemelor reversibile, pentru a efectua o reacție anodică sau catodică cu aceeași viteză ca în cazul precedent, este necesar să se mărească potențialul cu o valoare foarte mică peste valoarea potențialului de echilibru, deci este nevoie să se aplice la electrozi o supratensiune redusă (sub 10 mV), adică oxidarea sau reducerea au loc cu o viteză mare în condiții foarte apropiate de reversibilitate. Din acest motiv, procesele de acest tip se numesc reversibile sau rapide, constanta de viteză pentru aceste procese fiind întotdeauna mai mare decît $2 \cdot 10^{-2}$ cm $\cdot s^{-1}$, iar curentul de schimb $i_0 > 10^{-4}$ A $\cdot cm^{-2}$.

4.4.1. *Ecuațiile curbelor supratensiune-curent. Curentul faradaic total și curbele de polarizare ale supratensiunii de transfer de sarcină.* Expresia matematică pentru dependența dintre curentul total de polarizare (i) și supratensiunea de transfer (η_t) se obține pornind de la exprimarea potențialului de polarizare (φ) funcție de potențialul de echilibru (φ_e) și supratensiune (η_t). Astfel, din definiția polarizării se poate scrie că :

$$\varphi = \varphi_e + (\varphi - \varphi_e) \qquad \text{(VII.4,26)}$$

unde :

$$\varphi - \varphi_e = \eta_t \qquad \text{(VII.4,27)}$$

adică :

$$\varphi = \varphi_e + \eta_t \qquad \text{(VII.4,28)}$$

În continuare, scriind valoarea curentului total de polarizare ca în ecuația (VII.4,17a),

$$i = i_c - i_a$$

și înlocuind valorile curenților parțiali cu valorile din ecuațiile (VII.4,18) — (VII.4,21),

$$i_c = nFc_0k_c^0\exp\,[-\alpha nF\varphi/RT] \qquad \text{(VII.4,29)}$$

$$i_a = nFc_Rk_a^0\exp\,[(1-\alpha)nF\varphi/RT] \qquad \text{(VII.4,30)}$$

vom avea pentru curentul total:

$$i = nFc_0k_c^0\exp\,[-\alpha nF\varphi/RT] - nFc_Rk_a^0\exp\,[(1-\alpha)nF\varphi/RT] \qquad \text{(VII.4,31)}$$

Dacă în această ecuație se înlocuiește φ prin valoarea sa din ecuația (VII.4,28), vom obține relația:

$$i = \underline{nFc_0k_c^0\exp\left[\frac{-\alpha nF\varphi_e}{RT}\right]}\exp\left[\frac{-\alpha nF\eta_t}{RT}\right] - \qquad \text{(VII.4,31a)}$$

$$\underline{-nFc_Rk_a^0\exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\varphi_e}{RT}\right]}\exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta_t}{RT}\right]$$

În ecuația (VII.4,31a) se observă că termenii subliniați reprezintă valoarea curentului de schimb i_0, astfel că ea poate fi scrisă într-o formă mai simplă:

$$i = i_0\left[\exp\left[\frac{-\alpha nF\eta_t}{RT}\right] - \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta_t}{RT}\right]\right] \qquad \text{(VII.4,32)}$$

Această ecuație, cunoscută sub numele de ecuația Butler-Volmer, este deosebit de importantă, deoarece ea este expresia matematică a vitezei generale a reacției de transfer de sarcină. Expresia grafică a acestei ecuații este prezentată în figura VII.17, din care se disting mărimile principale ale ecuației (i, i_a, i_c și i_0). În această figură, starea de echilibru este dată de originea axelor de coordonate (axa supratensiunii, la care avem φ_e) și

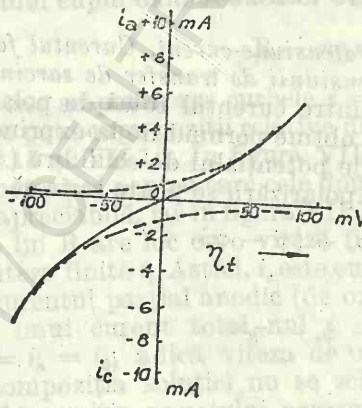


Fig. VII.17. — Expresia grafică a ecuației Butler-Volmer în care este dată dependența supratensiunii de transfer η_t de densitatea de curent pentru cazul cînd coeficientul de transfer $\alpha = 0{,}5$.

valorile lui i_0 pentru curentul i_a și i_c. Pornind de la origine spre dreapta, avem polarizare anodică, iar spre stînga polarizare catodică.

4.4.2. *Ecuația Tafel.* Așa cum se poate observa din ecuația (VII.4,32), pentru valori crescătoare ale supratensiunii, una din cele două exponen-

ţiale ale sale va deveni neglijabilă în raport cu cealaltă. De exemplu, crescînd supratensiunea în domeniul catodic la valori ce depăşesc 100 mV, adică atunci cînd $\eta_t \gg RT/F$, vom avea:

$$\exp\left[-\frac{\alpha nF\eta_t}{RT}\right] \gg \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta_t}{RT}\right] \qquad \text{(VII.4,33)}$$

de unde se observă că exponenţiala pentru procesul anodic va deveni neglijabilă, iar densitatea curentului parţial anodic (i_a) va fi practic nulă. În consecinţă, curentul total (i) va fi exprimat de densitatea curentului parţial catodic (i_c), adică:

$$i = i_0 \exp\left[\frac{-\alpha nF\eta_t}{RT}\right] \qquad \text{(VII.4,33a)}$$

Scriind această relaţie funcţie de supratensiune se obţine:

$$\eta_t = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0}$$

sau

$$\eta_t = \frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha nF} \ln i \qquad \text{(VII.4,34)}$$

În ecuaţia (VII.4,34) se observă că termenul întîi din partea dreaptă a egalităţii este de fapt o mărime constantă, deoarece curentul de schimb i_0 este constant pentru un proces dat. Astfel putem scrie:

$$\frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0 = a \qquad \text{(VII.4,34a)}$$

De asemenea, $RT/\alpha nF$ este o constantă, adică:

$$RT/\alpha nF = b \qquad \text{(VII.4,34b)}$$

sau, dacă se folosesc logaritmi zecimali:

$$b = 2{,}303\ RT/\alpha nF$$

În felul facesta ecuaţia pentru curentul total i devine:

$$\eta_t = a + b \ln |i| \qquad \text{(VII.4,35)}$$

sau, trecînd la logaritmi zecimali:

$$\eta_t = a + b \log i$$

Ecuaţia (VII.4,35) poartă numele de ecuaţia lui Tafel, după numele experimentatorului care a dedus-o empiric prima oară în anul 1905 [30], într-o lucrare privind supratensiunea hidrogenului. Constanta b din ecuaţia Tafel poartă numele de constanta Tafel.

[30] J. Tafel, *Z. phys. Chem.*, 50 A, 641 (1905).

O ecuație similară se obține și în cazul supratensiunilor mari anodice $\eta_a \gg RT/F$, pentru care:

$$\exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\,\eta_a}{RT}\right] \gg \exp\left[\frac{-\alpha nF\eta_a}{RT}\right]$$

de unde:

$$\eta_a = -\frac{RT}{(1-\alpha)nF}\ln i_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)nF}\ln i$$

sau

$$i = i_0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta_a}{RT}\right] \qquad \text{(VII.4,33b)}$$

În constanta lui Tafel (b) coeficientul de transfer α este considerat a fi o constantă fără dimensiuni, a cărei valoare este egală cu 0,5. Acest coeficient reprezintă, așa cum s-a mai arătat, fracțiunea de supratensiune folosită la accelerarea reacției catodice, pe cînd complementul lui $(1-\alpha)$, care are aceeași valoare, este efectiv folosit la accelerarea reacției anodice. În aceste condiții, curba tensiune-curent capătă o formă simetrică, așa cum se observă și în figura VII.17.

4.4.3. *Ecuația curentului total pentru supratensiuni mici.* În cazul proceselor rapide ce au loc la supratensiuni mici, de cîțiva milivolți, i_0 are o valoare mare (ce depășește 10^{-4}A · cm^{-2}). Din ecuația cinetică a reacției de transfer de sarcină (VII.4,32) știm că i are o valoare finită, iar ambii termeni din paranteză sînt de același ordin de mărime. Deci pentru procese foarte rapide raportul:

$$i/i_0 \to 0$$

Din această condiție se poate scrie că:

$$\exp\left[\frac{\alpha+(1-\alpha)nF}{RT}(\varphi-\varphi_e^0)\right] = \frac{[O]}{[R]} \qquad \text{(VII.4,36)}$$

sau

$$\varphi = \varphi_e^0 + \frac{RT}{\alpha+(1-\alpha)\,nF}\log\frac{[O]}{[R]} \qquad \text{(VII.4,37)}$$

Dar cum:

$$\alpha + (1-\alpha) = 1,$$

se ajunge la ecuația Nernst:

$$\varphi = \varphi_e^0 + \frac{RT}{nF}\log\frac{[O]}{[R]} \qquad \text{(VII.4,38)}$$

Astfel, pentru procesele rapide, ecuația lui Nernst poate prezice variațiile potențialului de echilibru odată cu variațiile activităților R sau O. Dar, ecuația lui Nernst nu poate să exprime cinetica proceselor de electrod, deoarece este o expresie termodinamică. Pentru a obține o relație cinetică a proceselor rapide de electrod, se consideră că la valori ale supratensiunii ce nu depășesc 10 mV (cînd $\eta_a \gg RT/F$), exponențiala ecuației

Butler-Volmer se poate liniariza, așa cum a arătat Butler încă din anul 1932 [31]:

$$i \simeq i_0 \left[1 - \frac{\alpha n F}{RT} \eta_t - 1 - \frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta_t \ldots \right] \qquad \text{(VII.4,39)}$$

Rezolvînd această ecuație și luînd în considerare numai primul termen, obținem:

$$i \simeq i_0 \frac{nF}{RT} \eta_t \qquad \text{(VII4,40)}$$

sau

$$i = - \frac{i_0 n F \eta_t}{RT}$$

sau, funcție de η_t:

$$\eta_t = \frac{RT}{nF} \frac{|i|}{|i_0|} \qquad \text{(VII.4,41)}$$

de unde se vede că pentru valori mici ale supratensiunii dependența $i - \eta_t$ este liniară. Relația este folosită pe scară largă la determinarea vitezei proceselor rapide de electrod.

Dacă din ecuația (VII.4,40) vom scrie raportul η_t/i, vom obține mărimea:

$$\frac{\eta_t}{i} = \frac{RT}{nF\,|i_0|} = R_t = \left(\frac{\mathrm{d}\eta_t}{\mathrm{d}i} \right)_{i \to 0} \qquad \text{(VII.4,42)}$$

care se numește rezistența de transfer de sarcină.

4.4.4. *Supratensiunea de transfer de sarcină cu luarea în considerare a potențialului zeta (potențialul electrostatic al stratului dublu difuz).* Potențialul zeta (ζ) a fost introdus în calculul supratensiunii de transfer de sarcină de către Frumkin și colaboratorii [32,33] încă din anul 1933. Influența potențialului zeta asupra supratensiunii de transfer de sarcină se manifestă mai ales în soluții diluate, care nu conțin electrolit indiferent de concentrație apreciabilă. El afectează densitatea de curent din ecuația pentru supratensiunea de transfer de sarcină în două feluri. Astfel, pe de o parte, el este inclus în variația potențialului de electrod în timpul polarizării, iar pe de altă parte, el produce variația concentrației speciilor electroactive la interfață.

Din teoria stratului dublu difuz se poate arăta ușor că variația concentrației speciilor electroactive la această zonă, sub influența potențialului zeta, este dată de relațiile:

$$c'_0 = c_0 \exp \left[- \frac{z_0 F}{RT} \zeta \right] \qquad \text{(VII.4,43)}$$

$$c'_R = c_R \exp \left[- \frac{z_R F}{RT} \zeta \right] \qquad \text{(VII.4,44)}$$

---

[31] J. A. V. Butler, *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 379 (1932).
[32] A. N Frumkin, *Z. phys. Chem.*, **164 A**, 121 (1933).
[33] S. Levina, W. Sarinski, *Acta Physicochimica URSS*, **6**, 491 (1937).

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

în care c'_O și c'_R sînt concentrațiile speciilor electroactive la stratul dublu, c_O și c_R sînt concentrațiile în soluție, iar z_O și z_R sînt valențele ionice ale speciilor.

Valoarea curentului parțial catodic sau parțial anodic se obține prin înlocuirea potențialului φ prin $\varphi - \zeta$ care corespunde diferenței de potențial prin stratul dublu:

$$i_c = k_c c_O \exp\left[-\frac{z_O F}{RT}\zeta\right]\exp\frac{\alpha F}{RT}(\varphi - \zeta) = \tag{VII.4,45}$$

$$= k_c c_O \exp\left[-\frac{(z_O + \alpha)F}{RT}\zeta\right]\exp\left[\frac{\alpha F}{RT}\varphi\right]$$

Dacă se impune condiția ca $z_O - z_R = 1$, adică diferența în valență între speciile O și R este egală cu 1, se obține pentru curentul parțial anodic:

$$i_a = k_a c_R \exp\left[\frac{(z_R + \alpha)F}{RT}\zeta\right]\exp\left[\frac{(1-\alpha)F}{RT}\varphi\right] \tag{VII.4,46}$$

sau, pentru curentul total i:

$$i = \exp\left[-\frac{(z_R + \alpha)F}{RT}\zeta\right]\left\{k_c c_O \exp\left[-\frac{\alpha F}{RT}\varphi\right] - \right. \tag{VII.4,47}$$

$$\left. - k_a c_R \exp\left[\frac{(1-\alpha)F}{RT}\varphi\right]\right\}$$

În mod corespunzător, pentru curentul de schimb i_0 se poate scrie relația:

$$i_0 = k_c c_O \exp\left[-\frac{(z_R + \alpha)}{RT}\zeta_0\right]\exp\left[\frac{\alpha F}{RT}\varphi^0\right] = \tag{VII.4,48}$$

$$= k_a c_R \exp\left[-\frac{(z_O \mp \alpha)F}{RT}\zeta_0\right]\exp\left[\frac{(1-\alpha)F}{RT}\varphi^0\right]$$

Divizînd ecuația pentru curentul total i cu expresiile corespunzătoare din ecuația lui i_0, se obține final pentru curentul total, în cazul potențialului zeta, expresia:

$$i = i_0 \exp\left[-\frac{(z_R + \alpha)F}{RT}(\zeta - \zeta_0)\right]\left[\exp\left[-\frac{\alpha F}{RT}\eta_t\right] - \right. \tag{VII.4,49}$$

$$\left. - \exp\left[\frac{(1-\alpha)F}{RT}\eta_t\right]\right]$$

4.4.5. *Determinarea constantelor și mărimilor cinetice din dreptele Tafel.* În cazul supratensiunilor mari (ce depășesc 100 mV), constantele a și b sînt deduse din ecuația generală Tafel.

Pentru constanta a se poate folosi relația (VII.4,34a), în forma:

$$a = \frac{RT}{nF} \ln i_0 \qquad \text{(VII.4,50)}$$

$$a = \frac{RT}{(1 - \alpha)nF} \ln i_0 \qquad \text{(VII.4,51)}$$

Din (VII.4,50) și (VII.4,51) se observă că a reprezintă supratensiunea caracteristică pentru procese ce decurg la densități de curent egale cu unitatea. Această constantă are o aplicabilitate mai restrînsă.

Constanta b rezultă din ecuația (VII.4,34 b):

$$b_c = 2{,}303\, RT/\alpha nF \quad \text{și} \quad b_a = 2{,}303 RT/(1 - \alpha)nF$$

Cele două constante, obținute pentru procese catodice și respectiv anodice, sînt pantele dreptelor Tafel, cum rezultă din ecuațiile Tafel. Cele două linii Tafel (catodică (b_c) și anodică (b_a)) (vezi figura VII.18) se intersectează într-un singur punct care are ca ordonată pe log i iar ca abscisă pe $\eta_t = 0$. Panta dreptei catodice exprimă pe b_c, iar panta dreptei anodice pe b_a.

Subliniem că prin această metodă se poate obține valoarea curentului de schimb pentru procese lente.

Diagramele mai pot fi utilizate pentru a determina potențialele de echilibru la un electrod, la care curenții de schimb sînt foarte mici.

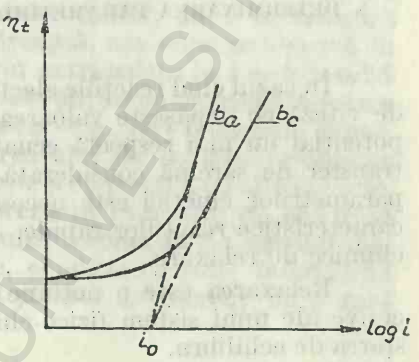


Fig. VII.18. — Determinarea valorii curentului de schimb i_0 cu ajutorul dreptelor Tafel.

4.4.6. *Determinarea coeficientului de transfer.* Coeficientul de transfer se poate determina cu ajutorul a două metode, date mai jos.

4.4.6.1. *Metoda pantei Tafel.* Aceasta este de departe cea mai precisă metodă pentru determinarea coeficientului de transfer α în cazul proceselor lente. Din pantele Tafel (catodice sau anodice) coeficientul de transfer α se obține folosind expresiile corespunzătoare:

$$1/b_c = \alpha nF/RT\,; \quad 1/b_a = (1 - \alpha)nF/RT$$

Trebuie subliniat că expresiile de mai sus pot fi aplicate și la procese de electrod rapide, cu condiția să se elimine efectele polarizării transferului de masă, adică să se folosească pantele Tafel lipsite de influența difuziei. În acest scop, se folosesc metodele experimentale caracteristice proceselor electrochimice rapide.

4.4.6.2. *Metoda variației curentului de schimb.* Pentru procese rapide, caracterizate de ecuația liniară (VII.4,41), Gerischer [34] a arătat, pe baza expresiilor derivate din ecuația curentului total, a ecuației curentului de schimb și a ecuației lui Nernst, că α sau $(1 - \alpha)$ pot fi evaluate din panta

[34] H. Gerischer, *Z. Elektrochem.*, **54**, 362 (1950).

curbelor ce exprimă dependența dintre $\log i_0$, funcție de $\log c_O$ sau $\log c_R$:

$$\left(\frac{(\partial \ln i_0}{\partial \ln c_O}\right)_{c_R} = 1 - \frac{\alpha nF}{RT}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \ln c_O}\right)_{c_R} = 1 - \alpha \qquad \text{(VII.4,52)}$$

$$\left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln c_R}\right)_{c_O} = 1 + \frac{(1-\alpha)nF}{RT}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \ln c_R}\right)_{c_O} = -\alpha \qquad \text{(VII.4,53)}$$

Joshi [35] a arătat că dacă c_O și c_R nu pot fi menținuți constanți, α se poate obține cu ajutorul relației:

$$\frac{\partial \ln (i_0/c_O)}{\partial \ln (i_0/c_R)} = \alpha \qquad \text{(VII.4,54)}$$

5. DETERMINAREA PARAMETRILOR CINETICI AI REACȚIILOR DE TRANSFER RAPIDE

În cazul cînd reacțiile electrochimice sînt rapide, adică au o constantă de viteză ce depășește valoarea 2.10^{-2}cm · s^{-1}, dependența curentului de potențial nu mai respectă ecuația exponențială caracteristică reacției de transfer de sarcină considerată ca stadiu lent, iar pentru determinarea parametrilor cinetici este necesară folosirea altor metode de măsurare, caracteristice reacțiilor rapide. Acestea sînt așa-numitele metode electrochimice de relaxare.

Relaxarea este o noțiune ce descrie procesul de transformări succesive ale unui sistem fizico-chimic de la o stare de neechilibru pînă la starea de echilibru.

În cazul relaxării electrochimice este vorba de egalizarea prin procese de difuzie a distribuției inegale a concentrației reactanților la interfața electrod-soluție de electrolit. Distribuția inegală a concentrației reactanților la electrozi apare ca urmare a unei îndepărtări instantanee a sistemului de la starea de echilibru fie prin aplicarea unui impuls la curent constinuu, fie prin aplicarea unui impuls de potențial, fie prin aplicarea unui curent alternativ de amplitudine mică la electrozi. Astfel, în metodele de relaxare electrochimică se urmărește comportarea electrodului după îndepărtarea de la starea de echilibru, într-o perioadă de timp scurtă, de 10^{-6}—10^{-3} s.

Din punct de vedere experimental, metodele de relaxare electrochimică se împart în trei grupe principale: a) metoda potențiostatică sau metoda tranzienților potențiostatici (impuls de potențial); b) metoda galvanostatică sau metoda tranzienților galvanostatici (impuls de curent); c) metode de curent alternativ (metoda impedanței faradaică).

Descrierea metodelor experimentale principale folosite în relaxarea electrochimică s-a făcut în cadrul subcapitolului privind supratensiunea de difuzie nestaționară, astfel că în continuare vom prezenta numai modul de determinare a parametrilor cinetici i_0 și k cu ajutorul acestor metode.

[35] K. M. Joshi, W. Mehl, R. Parsons, Trans. Symp. Electrode Processes, Phyladelphia, p. 249, Willey, N. Y. (1961).

5.1. *Metoda potențiostatică.* Damaskin [36] a elaborat o ecuație practică pentru calcularea constantei de viteză și a curentului de schimb, din datele furnizate de tranzienții de curent pentru cazul potențiostatic. Întrucît în studiul proceselor electrochimice rapide intervine și difuzia nestaționară, Damaskin a folosit un calcul în care, pe lîngă ecuația de transfer de sarcină liniarizată, a inclus și ecuația a doua a lui Fick, rezolvată de Kambara și Tachi [37] pentru difuzia nestaționară în cazul potențiostatic.

Ecuația lui Damaskin este de forma :

$$i \simeq i_0 \frac{nF(\varphi - \varphi_e)}{RT}\left[1 - \frac{2Q}{\sqrt{\pi}}\sqrt{t}\right] \qquad \text{(VII.5,1)}$$

în care $Q = i_0 N$, iar $N = \frac{1}{nF}\frac{1}{c_0^0\sqrt{D_0}} + \frac{1}{c_R^0\sqrt{D_R}}$, celelalte mărimi avînd semnificația cunoscută. Ecuația (VII.5,1) poate fi folosită pentru calculul parametrilor cinetici din date experimentale. Astfel, dacă se trasează diagrama i funcție de t se obține o linie dreaptă, așa cum se observă în figura VII.19. Din figură se observă că prin extrapolare la $t = 0$ rezultă cantitatea $-i_0 nF(\varphi - \varphi_e)/RT$, din care se poate obține cu ușurință valoarea curentului de schimb i_0, deoarece diferența $(\varphi - \varphi_e)$ este o mărime cunoscută. Determinarea în felul acesta a curentului de schimb presupune lipsa transportului ionilor activi prin conducție și convecție, cu alte cuvinte, determinările trebuie să se efectueze în prezența excesului de electrolit indiferent, iar raza de curbură a electrodului trebuie să fie sensibil mai mare decît grosimea stratului de difuzie, condiție ce este îndeplinită atît de electrozii solizi cît și de electrodul picător de mercur cu o rază de cîteva zecimi de milimetru.

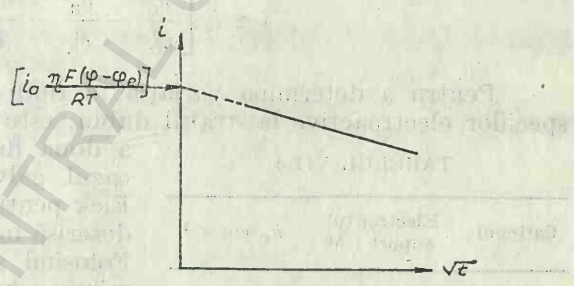


Fig. VII.19. — Determinarea valorii curentului de schimb i_0 cu ajutorul metodei potențiostatice impulsionale. i este densitatea de curent ; t este timpul.

La electrozii de amalgam, cînd $c_0 = c_R = c^0$ și pentru supratensiuni mici, se poate calcula valoarea constantei de viteză folosind cunoscuta relație pentru curentul de schimb :

$$i_0 = k_s nFc^0$$

sau

$$k_s = i_0/nFc^0 \qquad \text{(VII.5,2)}$$

Pentru determinarea coeficientului de transfer α sau $(1 - \alpha)$ se trasează curbe curent funcție de timp, pentru concentrații diferite ale

[36] B. B. Damaskin, „The principles of current methods for the study of the electrochemical reactions", Mc Graw Hill, N. Y., 1967.
[37] T. Kambara, I. Tachi, *Bull. Chem. Japan*, 25, 135 (1952).

reactanților (c_O sau c_R) și se obțin valorile corespunzătoare ale lui i_0. Prin logaritmare, ecuația pentru curentul de schimb, cînd c_O este constant, devine:

$$\log i_0 = \underbrace{\log nFk_s}_{\text{constant}} + \alpha \log c_R + \underbrace{(1-\alpha)\log c_O}_{\text{constant}} \qquad \text{(VII.5,3)}$$

iar pentru c_R constant, ea capătă forma:

$$\log i_0 = \underbrace{\log nFk_s + \alpha \log c_R}_{\text{constant}} + (1-\alpha)\log c_O \qquad \text{(VII.5,4)}$$

Ecuațiile (VII.5,3) și (VII.5,4) arată că dacă, de exemplu, se trasează $\log i_0$ funcție de $\log c_O$ se obține o linie dreaptă, iar panta acestei drepte este egală cu $(1-\alpha)$. Odată α cunoscut, se poate determina constanta reacției electrochimice k_s.

S-a stabilit că metoda potențiostatică impulsională poate fi folosită la studiul cinetic al reacțiilor electrochimice cu o constantă de viteză pînă la 1 cm · s^{-1}. În practică, s-a folosit însă, numai pentru reacții cu o constantă de viteză $k_s \leqslant 0{,}2$ cm · s^{-1}.

În tabelul VII.4 sînt prezentate valorile constantelor de viteză ale reacțiilor de depunere a unor cationi pe electrozi de amalgam.

5.2. *Metoda galvanostatică.* În metoda de relaxare galvanostatică, parametrii cinetici i_0 și k_s pot fi obținuți pornind de la ecuația cinetică a reacției de transfer de sarcină pentru supratensiuni mici, completată cu variația concentrațiilor speciilor active în stratul dublu electric (c_O^0, c_R^0) și în soluție (c_O, c_R):

$$i \simeq i_0 \left[\frac{c_O}{c_O^0} - \frac{c_R}{c_R^0} - \frac{nF\eta_t}{RT} \right] \qquad \text{(VII.5,5)}$$

Pentru a determina variația în timp și în spațiu a concentrației speciilor electroactive la stratul dublu, este necesară rezolvarea ecuației a doua de difuzie a lui Fick, pentru cazul galvanostatic. Soluția ecuației Fick pentru cazul galvanostatic a fost descrisă mai înainte, la paragraful 3.3.5. Folosind această soluție pentru determinarea concentrațiilor c_O și c_R în ecuația (VII.5,5), se poate scrie:

$$\eta_t = \frac{RT}{nF} i \left[\frac{2N}{\sqrt{\pi}} t^{1/2} + \frac{1}{i_0} \right] \qquad \text{(VII.5,6)}$$

unde $N = \dfrac{1}{nF}\left[\dfrac{1}{c_O^0\sqrt{D_O}} + \dfrac{1}{c_R^0\sqrt{D_R}} \right]$.

TABELUL VII.4

Cationul	Electrolitul suport 1 M	k_s, cm · s^{-1}
Cr^{+++}	KCl	$1 \cdot 10^{-5}$
Bi^{+++}	$HClO_4$	$3 \cdot 10^{-4}$
	HCl	1
Zn^{++}	KCl	$4 \cdot 10^{-3}$
	KBr	$8 \cdot 10^{-3}$
	KI	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$
	KCNS	$7 \cdot 10^{-2}$
K^+	$(CH_3)_4NOH$	0,1
Na^+	$(CH_3)_4NOH$	0,4

Ecuația (VII.5,6) ar putea fi folosită pentru determinarea lui i_0, celelalte mărimi fiind cunoscute (η_t se determină experimental), dar rezultatele obținute nu coincid cu datele experimentale deoarece ecuația nu conține termenul de încărcare a stratului dublu, deci nu conține variația de potențial electrodic datorită încărcării stratului dublu.

Din acest motiv, ecuația pentru curentul instantaneu va trebui să conțină și acest termen al încărcării stratului dublu electric:

$$i = C_d \frac{\partial \eta}{\partial t} + nFD\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \text{const.} \qquad \text{(VII.5,7)}$$

unde C_d este capacitatea diferențială a stratului dublu.

Pentru cazul supratensiunilor mici, ea a fost obținută de Berzins și Delahay [38] în 1955. Ecuația finală obținută are forma:

$$\eta_t = \frac{RT}{nF} i \left[\underbrace{\frac{2N}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t}}_{\text{I}} - \underbrace{\frac{RTN^2}{nF} C_d}_{\text{II}} - \underbrace{\frac{1}{i_0}}_{\text{III}} \right] \qquad \text{(VII.5,8)}$$

De aici se observă că supratensiunea măsurată constă din trei termeni: polarizarea de concentrație (I), variația de potențial datorită încărcării stratului dublu (II) și polarizarea de transfer de sarcină (III).

Calculul parametrilor cinetici din curbele experimentale cu ajutorul ecuației (VII.5,8) se face astfel (vezi și fig. VII.20):

Mai întîi se trasează curbe $\eta_t - \sqrt{t}$, care sînt drepte cu panta:

$$\delta = \frac{2RTiN}{nF\sqrt{\pi}}$$

După ce se obțin pantele δ în acest fel, se determină timpul pentru care variația de potențial datorită încărcării stratului dublu electric este egală și de semn contrar supratensiunii de concentrație, adică se îndeplinește condiția:

$$\frac{2N\sqrt{\tau}}{\sqrt{\pi}} = \frac{RTN^2}{nF} C_d \qquad \text{(VII.5,9)}$$

adică termenul de polarizare de concentrație este egal cu termenul de încărcare din ecuația (VII.5,8). Urmează:

$$\sqrt{\tau} = \frac{RT}{nF} \frac{\sqrt{\pi}}{2} NC_d = \frac{\pi}{4} \frac{C_d}{i} \delta \qquad \text{(VII.5,10)}$$

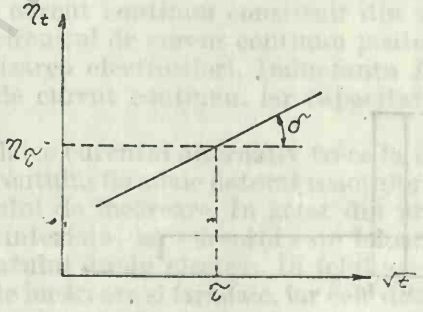


Fig. VII.20. — Determinarea valorii curentului de schimb i_0 cu ajutorul metodei galvanostatice fundamentale și dependența supratensiunii η_t de timpul t.

Cei doi termeni fiind egali, ecuația (VII.5,8) devine:

$$\eta_\tau = \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_0} \qquad \text{(VII.5,11)}$$

[38] T. Berzins, P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6448 (1955); *Z. Elektrochem.*, 59,792 (1955).

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITARA
Biblioteca Inst. Politehnic - IASI -

de unde se observă că ea conține numai termenul de polarizare cu transfer de sarcină, ceea ce face posibil calculul lui i_0.

Pentru determinarea lui η_τ este necesară determinarea lui $\sqrt{\tau}$ din ecuația (VII.5,10). Pentru aceasta trebuie să se determine experimental capacitatea stratului dublu electric (C_d), printr-o metodă în curent alternativ, toate celelalte mărimi fiind cunoscute.

Final, cunoscînd pe i_0 (din ecuația (VII.5,11)), pot fi determinați k_s și α pentru diferite concentrații ale lui c_0 sau c_R.

Berzins și Delahay au arătat că încărcarea la stratul dublu electric conduce, în cazul metodei galvanostatice, la ecuații valabile numai pentru $t > 5.10^{-5}$s. Acest timp limitează deci metoda galvanostatică monoimpulsională pentru determinarea constantei de viteză în domeniul $k \leqslant 1\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

În 1957, Gerischer și Krause [39] au dezvoltat metoda dublului impuls, a cărei aplicabilitate este cu un ordin de mărime mai mare, adică se pot determina constante de viteză de ordinul $k_s = 10\ \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Metoda constă în aplicarea a două impulsuri consecutive la electrozi în echilibru. Primul impuls i_1 de amplitudine mai mare și durată mai scurtă se folosește la încărcarea stratului dublu electric, iar cel de-al doilea, i_2, de amplitudine mai mică, dar de durată mai mare, se folosește la polarizarea electrodului. Forma unui asemenea impuls este arătată în figura VII.21.

Pentru obținerea unor asemenea impulsuri, se folosesc generatoare de impulsuri speciale. Dependența potențialului de timp pentru diferite rapoarte ale celor două impulsuri de curent este arătată în figura VII.22. Din figură se poate observa că dacă se alege un raport potrivit al celor doi curenți, adică dacă primul impuls este folosit numai la încărcarea stratului dublu electric, atunci se va obține o porțiune orizontală a curbei $\eta_t f(t)$, la timpul t. În figură, această comportare este exemplificată prin curba 2, ce corespunde unui raport $i_1/i_2 = 5{,}5$: pentru un raport mai mare (curba 1) stratul dublu electric este supraîncărcat și se observă o descreștere inițială a lui η_t, iar la un raport mai mic (curba *3*) stratul dublu, nefiind complet încărcat la t_1, η_t continuă să crească.

5.3. *Metoda curentului alternativ.* Se disting două grupe de metode de studiu al cineticii proceselor de electrod în curent alternativ după cum urmează.

5.3.1. *Metoda impedanței faradaice.* Metoda constă în polarizarea electrozilor în stare de echilibru termodinamic, prin aplicarea unei tensiuni

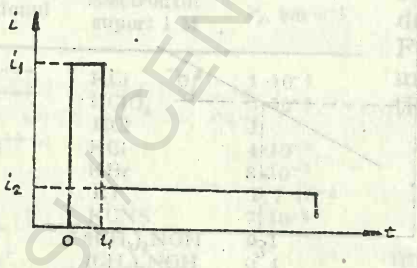


Fig. VII.21. — Dependența curentului i de timpul t în metoda galvanostatică dublu impulsională. i_1 = mărimea impulsului inițial; i_2 = mărimea celui de-al doilea impuls; t_1 = durata primului impuls

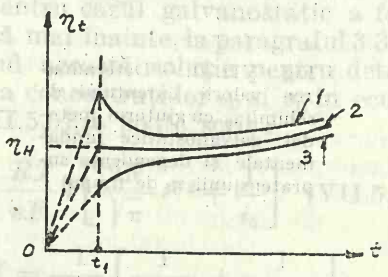


Fig. VII. 22.—Dependența supratensiunii η_t de timp în metoda galvanostatică dublu impulsională pentru diferite rapoarte ale primului i_1 și celui de al doilea impuls i_2: *1)* $i_1/i_2 = 9{,}5$; *2)* $i_1/i_2 = 5{,}5$; *3)* $i_1/i_2 = 2{,}5$.

[39] H. Gerischer, M. Krause, *Z. phys. Chem. N. F.*, **10**, 264 (1957).

alternative de amplitudine cuprinsă între 2 și 5 mV. Diverșii factori care contribuie la polarizarea unui asemenea electrod perturbat foarte puțin de la condiția de echilibru, pot fi reprezentați prin circuite echivalente corespunzătoare. Cei mai mulți cercetători nu folosesc aceste circuite, ci mai degrabă ecuațiile cinetice și cele pentru transport prin difuzie.

Metoda impedanței faradaice pentru studiul proceselor de electrod folosește punți de impedanță și are ca obiectiv imediat evaluarea componenților circuitului echivalent ca o treaptă în elucidarea mecanismului de reacție și determinarea parametrilor de reacție.

Prima aplicare a metodei impedanței faradaice la cinetica proceselor de electrod a fost realizată de Dolin și Ershler [40] apoi de Randles [41], Gerischer [42] și Grahame [43]. De atunci, metoda a devenit unul din mijloacele cele mai importante pentru studiul reacțiilor de transfer de sarcină, al reacțiilor de transfer cuplate cu reacții chimice omogene și heterogene, al adsorbției la electrozi etc., astfel că astăzi există o vastă literatură de specialitate cu privire la toate aspectele legate de folosirea sa.

Unul din circuitele electrice folosite pentru determinarea impedanței faradaice este prezentat în figura VII.23. În această figură, celula de electroliză, așezată într-unul din brațele punții, constă din electrodul de lucru și

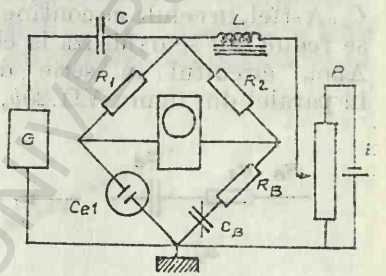


Fig. VII.23. — Schema de principiu în curent alternativ pentru determinarea impedanței faradaice. G — generator sinusoidal; C — capacitate de separare; L — bobină de șoc; P — potențiometru; B — sursă de curent; R_1 și R_2 — rezistori de valoare constantă, montați în punte; C_B — capacitate variabilă; R_B — rezistor variabil folosit la echilibrarea punții; O — osciloscop de nul.

un contraelectrod de suprafață foarte mare, pentru ca impedanța sa să fie suficient de mică în circuitul în serie încît să poată fi neglijată. Circuitul electric din figura VII.23 constă în realitate din două circuite. Un circuit în curent alternativ ce cuprinde generatorul de tensiune alternativă G, puntea de impedanță cu punere la pământ, cu un osciloscop ca instrument de nul și un al doilea circuit în curent continuu constituit din sursa de putere B și potențiometrul P (în circuitul de curent continuu poate fi și un potențiostat folosit pentru polarizarea electrozilor). Inductanța L separă circuitul alternativ de circuitul de curent continuu, iar capacitatea C pe cel continuu de cel alternativ.

În metoda impedanței faradaice curentul alternativ trece la interfața metal-electrolit atît sub forma curentului faradaic datorat reacțiilor electrochimice, cît și sub forma curentului de încărcare. În acest din urmă caz, speciile încărcate nu traversează interfața, iar curentul este folosit numai la încărcarea sau descărcarea stratului dublu electric. În felul acesta, curentul total este suma curenților de încărcare și faradaic, iar cele două impedanțe (impedanța stratului dublu electric Z_c și impedanța faradaică Z_f) sînt reprezentate prin circuit în paralel.

---

[40] P. Dolin, B. V. Ershler, *Acta Physicochimica USSR*, **13**, 747 (1940).
[41] J. E. B. Randles, *Disc. Faraday Soc.*, **1**, 11 (1947).
[42] H. Gerischer, *Z. phys. Chem. N. F.*, **1**, 278 (1954).
[43] D. C. Grahame, *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 370 C (1952).

Deoarece capacitatea stratului dublu este independentă de frecvență, impedanța (Z) poate fi reprezentată numai prin capacitatea C_d.

În circuitul echivalent, rezistența soluției R_{sol} este așezată în serie cu ambele impedanțe.

Pentru calcule, impedanța faradaică la o frecvență dată poate fi reprezentată de o rezistență R_s în serie cu o capacitate C_s, așa cum este arătat în circuitul echivalent din figura VII.24. În felul acesta, răspunsul celulei electrochimice la curentul alternativ poate fi descris de circuitul echivalent din figura VII.24. Prin folosirea unei punți în curent alternativ, acest circuit poate fi compensat prin legarea în serie a lui R_B și C_B.

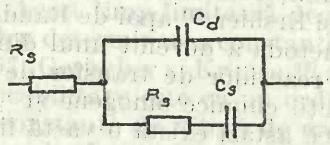


Fig. VII.24. — Circuitul echivalent al celulei de electroliză (vezi pentru explicație, textul).

Pentru determinarea lui R_s și C_s (mărimi ce caracterizează procesul electrochimic din celula de lucru) din datele experimentale obținute din măsurători ale lui R_B și C_B, Damaskin [36] descrie următorul mod de lucru:

Se determină mai întîi separat, prin metode independente, R_{sol} și C_d. Astfel, în celula ce conține electrolitul indiferent (deci lipsesc speciile ce se reduc sau se oxidează la electrod), valoarea lui $C_B = C_d$, iar $R_B = R_{sol}$. Apoi, circuitul în serie din figura VII.25*a* este transformat în circuitul în paralel din figura VII.25*b*, utilizînd expresiile:

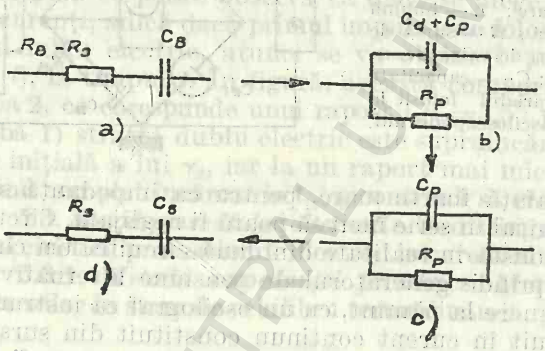


Fig. VII.25. — Secvența circuitelor electrice echivalente folosite pentru calcularea valorilor R_s și C_s din valorile experimentale determinate pentru R_B și C_B (vezi explicația în text).

$$R_p = (R_B - R_{sol})\,\frac{1+W}{W}\,;\; C_d + C_p = \frac{C_B}{1+W} \qquad \text{(VII.5,12)}$$

în care R_p și C_p sînt rezistența și respectiv capacitatea într-un circuit paralel; $W = (R_B - R_{sol})^2\, C_B^2\, \omega^2$, iar ω este frecvența curentului alternativ. Dacă se cunoaște C_d se poate determina componenta capacitivă a circuitului paralel (C_p) din cantitatea totală ($C_d + C_p$), calculată în acord cu ecuația (VII.5,12). Apoi, circuitul în paralelel (fig. VII.25 *c*) este transformat din nou în circuitul în serie (fig. VII.25 *d*) din figură, prin folosirea expresiilor:

$$R_s = \frac{R_p}{1+W_1}\,;\; C_s = C_p\,\frac{1+W_1}{W_1} \qquad \text{(VII.5,13)}$$

în care $W_1 = R_p^2 C_p^2\, \omega^2$. În felul acesta se pot determina R_s și C_s din datele experimentale obținute cu puntea de impedanță.

Parametrii cinetici ai reacțiilor electrochimice pot fi determinați cu ajutorul mărimilor R_s și C_s.

Rezolvarea ecuației a doua a lui Fick pentru difuzia nestaționară, în cazul folosirii curentului alternativ, conduce la următoarele relații care arată dependența între R_s și C_s și mărimile cinetice electrochimice:

$$R_s = A + B/\sqrt{\omega} \qquad \text{(VII.5,14)}$$

$$C_s = 1/B\sqrt{\omega} \qquad \text{(VII.5,15)}$$

în care

$$A = RT/nFi_0 \qquad \text{(VII.5,16)}$$

și

$$B = \frac{RT}{\sqrt{2}\, n^2F^2}\left[\frac{1}{c_O^0\sqrt{D_O}} + \frac{1}{c_R^0\sqrt{D_R}}\right] \qquad \text{(VII.5,17)}$$

Dacă potențialul electrodului nu este la echilibru, expresia pentru B se complică foarte mult, deoarece variația concentrațiilor la stratul dublu nu este cauzată numai de curentul alternativ, ci și de curentul continuu. Deci, studiul cineticii reacțiilor electrochimice prin metoda impedanței faradaice trebuie să se efectueaze la potențialul de echilibru al electrodului. În acest caz, curba ce arată dependența dintre R_s și $1/\sqrt{\omega}$ este o linie dreaptă, așa cum se vede în figura VII.26. Întretăierea acestei curbe cu

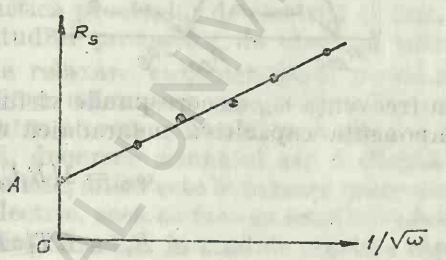


Fig. VII.26. — Determinarea rezistenței de polarizare A și a curentului de schimb (i_0) prin metoda impedanței faradaice din dependența rezistenței (R_s) de frecvența curentului alternativ (ω).

axa y (ceea ce corespunde unei frecvențe mari a curentului alternativ ($\omega \to \infty$)) conduce la determinarea lui A, adică a mărimii RT/nFi_0. În felul acesta, se determină direct i_0. Cu ajutorul lui i_0 se pot determina k_s și α pentru diferite valori ale lui c_O sau c_R.

Metoda impedanței faradaice poate fi folosită pentru studiul diferitelor reacții electrochimice rapide, deoarece pentru reacții cu viteze mici, i_0 este mic și rezistența de polarizare A devine foarte mare și astfel efectul impedanței poate fi neglijat.

Reacții mult studiate cu ajutorul acestei metode sînt cele de tipul:

$$Me^{z+} + ze \rightleftharpoons Me$$

Determinarea parametrilor cinetici ai reacțiilor electrochimice prin metoda impedanței, descrisă mai sus, prezintă și unele dificultăți. Astfel, neuniformitatea suprafeței electrozilor solizi policristalini poate provoca complicații serioase măsurătorilor de impedanță, din cauza zonelor (de pe suprafața electrodului de lucru) cu reactivitate diferită. De asemenea, electrozii solizi prezintă în mod obișnuit așa-numita dispersie a impedanței cu frecvența, chiar în absența absorbției și a proceselor faradaice. Această dispersie se atribuie rugozității suprafeței electrozilor sau a microfisurilor.

Cei mai mulți cercetători au determinat componentele C_d și R_{sol} prin măsurarea impedanței celulei în prezența electrolitului suport și în lipsa speciilor reactante, considerîndu-se că în acest fel C_d corespunde în exclusivitate capacității diferențiale a stratului dublu electric. Această propunere este chestionabilă chiar în absența adsorbției specifice și este complet eronată în prezența adsorbției specifice a reactanților și produșilor de reacție.

Această nesiguranță cu privire la natura exactă a mărimii C_d poate fi înlăturată printr-o analiză vectorială completă a impedanței totale a celulei funcție de frecvență. Sluyters și colaboratorii [44,45] au folosit metoda de analiză a planului complex, care constă din trasarea curbei care arată dependența între componenta capacitivă și componenta rezistivă. Ei au arătat că pentru controlul pur al reacției de transfer de sarcină, interdependența componentelor capacitivă și rezistivă este de forma unui semicerc, așa cum se observă din figura VII.27.

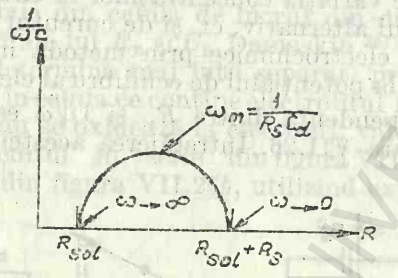


Fig. VII.27. — Analiza în plan complex a impedanței celulei pentru proces de transfer de sarcină ireversibil (vezi textul).

Din frecvența ω_m ce corespunde vîrfului semicercului poate fi calculată componenta capacitivă nefaradaică după ecuația:

$$\omega_m = 1/R_s C_d \qquad \text{(VII.5,18)}$$

în care:

$$R_s = RT/nFi_0 \qquad \text{(VII.5,19)}$$

Rezistența de transfer de sarcină poate fi obținută din raza semicercului.

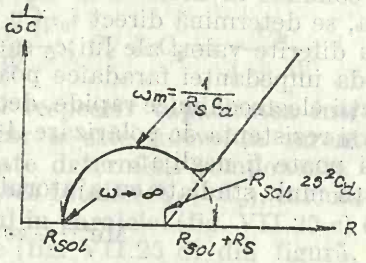


Fig. VII.28. — Analiza în plan complex a impedanței celulei pentru proces de transfer de sarcină cvasireversibil (vezi text).

Atunci cînd controlul reacției electrochimice este asigurat atît de transferul de sarcină cît și de difuzie, interdependența între componenta rezistivă și componenta capacitivă este arătată în figura VII.28. Porțiunea circulară corespunde controlului predominant prin transfer de sarcină, iar

[44] J. H. Sluyters, *Rec. Trav. chim.*, 79, 1092 (1960).

[45] M. Rehbach, J. H. Sluyters, *Rec. Trav. chim.*, 80, 469 (1961); 81, 301 (1962).

porțiunea liniară corespunde controlului predominant prin difuzie. Rezistența de polarizare R_s și capacitatea C_d pot fi obținute din porțiunea circulară. Intersectarea porțiunii liniare extrapolate cu abscisa corespunde mărimii:

$$R_{sol} + 2S^2C_d \qquad \text{(VII.5,20)}$$

în care:

$$S = \frac{RT}{n^2F^2\sqrt{2}}\left[\frac{1}{c_O^0\sqrt{D_O}} + \frac{1}{c_R^0\sqrt{D_R}}\right] \qquad \text{(VII.5,21)}$$

Metoda planului complex de analiză a datelor de impedanță este valabilă numai dacă C_d este independentă de frecvență. Această metodă a dobîndit astăzi o largă utilizare datorită dezvoltării analizoarelor de frecvență, care permit determinarea automată a impedanței funcție de frecvența variabilă.

5.3.2. *Metode neliniare.* Interfața electrod-electrolit prezintă pronunțate caracteristici neliniare, datorită mai ales neliniarității impedanței faradaice. Din acest motiv, atunci cînd se aplică la interfață un semnal periodic de curent sau potențial în radiofrecvență, apar efecte de redresare sau se generează armonici ale semnalelor aplicate. De asemenea, pot fi produse efecte de intermodulări atunci cînd în semnalul aplicat sînt prezente două sau mai multe componente de frecvență. Aceste efecte pot fi folosite pentru a examina cinetica proceselor de electrod și sînt, în mod deosebit, interesante pentru studiul proceselor de electrod ultrarapide.

Dacă pentru metodele de relaxare electrochimică, prezentate mai înainte, studiile cinetice necesitau măsurarea caracteristicilor potențial-curent în timp foarte scurt, pentru a evita controlul prin difuzie, în metodele neliniare în radiofrecvență, deoarece semnalul are o durată extrem de mică, curentul devine nonfaradaic, adică este în măsură mare un curent de încărcare a stratului dublu electric, ceea ce face ca sensibilitatea pentru măsurători cinetice să fie pierdută. Așadar, în studiile cinetice rapide trebuie să se realizeze un compromis între acești doi factori, controlul fiind difuzia și încărcarea stratului dublu. Pînă acum, acest compromis a permis accesul măsurătorilor sus-menționate pînă la determinări ale constantei de viteză egale cu 1 $cm \cdot s^{-1}$.

Cu efectele neliniare, problema interferenței curenților nonfaradaici este mult mai restrînsă, deoarece impedanța nonfaradaică în absența adsorbției specifice este mult mai puțin neliniară decît impedanța faradaică. Lucrînd la frecvențe de 10^7—10^8 Hz, pot fi determinate constante de viteză de 10 $cm \cdot s^{-1}$ sau poate chiar mai mari.

Principala metodă neliniară de studiu al proceselor de electrod este redresarea faradaică.

5.3.2.1. *Metoda redresării faradaice.* A fost elaborată de către Doss și Agarwal [46] în 1950. Principiul de bază al metodei este apariția unei deplasări a potențialului de electrod, ca urmare a perturbării cu un curent alternativ sinusoidal. Dacă nu se permite trecerea unui curent continuu, valoarea staționară a acestei deviații a potențialului de electrod ΔE_∞ este

[46] K. S. Doss, H. P. Agarwal, *J. Sci. Instr. Res. India*, 9B, 280 (1950).

dată de relația:

$$\frac{\Delta E_\infty}{V_A^2} = \frac{nF}{RT}\left\{\frac{2\alpha-1}{4} - \frac{1}{2}\left[\alpha - \frac{c_O^0\sqrt{D_O}}{c_O^0\sqrt{D_O} + c_R^0\sqrt{D_R}}\right]\frac{1+\operatorname{ctg}\,\Phi}{1+\operatorname{ctg}^2\Phi}\right\} \tag{VII.5,22}$$

în care c_O^0 și c_R^0 sînt concentrațiile la echilibru ale speciilor electroactive, V_A amplitudinea voltajului alternativ la interfața electrod-electrolit, α coeficientul de transfer, Φ este unghiul de fază al impedanței faradaice, care depinde și de constanta de viteză k. Primul termen dintre acolade corespunde neliniarității relației $i-E$ pentru reacția de transfer și dispare cînd $\alpha = 1/2$, cu alte cuvinte, fenomenul redresării faradaice este observabil la interfața electrod-electrolit numai dacă curbele supratensiune-curent sînt asimetrice față de origine. Acest lucru nu este posibil decît atunci cînd $\alpha \neq 1/2$. Al doilea termen dintre acolade corespunde neliniarității asociată cu difuzia speciilor O sau R și dispare cînd $c_O^0\sqrt{D_O} = c_R^0\sqrt{D_R}$ și $\alpha = 1/2$. La frecvențe relativ mari vom avea $\operatorname{ctg}\,\Phi \gg 1$ și:

$$\frac{1+\operatorname{ctg}\,\Phi}{1+\operatorname{ctg}^2\Phi} \simeq \frac{1}{\operatorname{ctg}\,\Phi} = \frac{i_0 L}{nF\sqrt{2\omega}} \tag{VII.5,23}$$

în care

$$L = \frac{1}{c_O^0\sqrt{D_O}} + \frac{1}{c_R^0\sqrt{D_R}}. \tag{VII.5,24}$$

În felul acesta, relația (VII.5,22) devine:

$$\frac{\Delta E_\infty}{V_A^2} = \frac{RT}{2nF}\left[\left(\alpha - \frac{1}{2}\right) - \frac{i_0}{nF}\left(\alpha L - \frac{1}{c_O^0\sqrt{D_O}}\right)\frac{1}{\sqrt{2\omega}}\right] \tag{VII.5,25}$$

din care se observă că trasînd curbe $\Delta E_\infty / V_A^2$ funcție de $1/\sqrt{\omega}$ se obțin valorile lui α și i_0.

Expresia generală pentru voltajul de redresare, dedusă de Doss și Agarwal și confirmată de Barker[47], Oldham[48], Delahay[49], Leeuwe și Sluyters[50], se reduce la frecvențe foarte mari la:

$$\left(\frac{\Delta E_\infty}{V_A^2}\right)_{\omega\to\infty} = \frac{nF}{\omega RT}(2\alpha - 1) \tag{VII.5,26}$$

din care se observă că α este direct măsurabil.

Se cunosc diferite scheme electrice pentru măsurători de redresare faradaică. O descriere succintă și utilă a acestora este prezentată de către Kuta și Yeager[51].

---

[47] G. C. Barker, Trans. of Symp. on Electrode Kinetics, p. 325, editor E. Yeager, N. Y. (1961).

[48] K. B. Oldham, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 80 (1957).

[49] P. Delahay, M. Senda, C. H. Weis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 312 (1961).

[50] R. de Leeuwe, M. S. Sluyters—Rehbach, J. H. Sluyters, *Electrochim. Acta*, 12, 1593 (1967).

[51] I. Kuta, E. Yeager, „Technique of Electrochemistry", vol. 1, editor E. Yeager et al., N. Y., 1972, p. 141.

În afară de metoda redresării faradaice, se folosește ca metodă neliniară de studiu al proceselor electrodice și așa-numita metodă a armonicei a doua, care constă în folosirea armonicei a doua ce apare ca răspuns neliniar al unui electrod la un semnal sinusoidal[51].

Încheiem discuția asupra metodelor de studiu al proceselor rapide de electrod amintind că în sisteme în care fie electrozii, fie electroliții au o conductivitate electrică scăzută, studiul asupra vitezei proceselor rapide se face prin metode speciale, între care menționăm : metoda variației suprafeței electrodului, metoda saltului de temperatură, metoda saltului de presiune sau metoda saltului de concentrație a speciilor electroactive.

6. DESFĂȘURAREA ÎN TREPTE MONOELECTRONICE A REACȚIILOR DE TRANSFER DE SARCINĂ ȘI DETERMINAREA MECANISMULUI DE REACȚIE ELECTROCHIMICĂ

6.1. *Generalități.* Sînt multe cazuri în care adiționarea sau cedarea unui electron la o moleculă sau un ion stabil poate da o particulă care să conțină un număr impar de electroni în stratul electronic periferic. Ca urmare a acestui fapt, particula posedă o capacitate de reacție mărită și intră mai departe în reacție fie prin adiționarea unui al doilea electron, fie prin combinarea cu o a doua particulă identică (reacție de dimerizare). În ambele cazuri se formează un compus stabil cu număr par de electroni de valență.

Ca exemplu de reacții care constau din adiționarea sau cedarea unui singur electron, cu formarea unor produși stabili, se pot cita reacțiile de oxido-reducere ale ionilor metalici ce există în soluție în mai multe trepte de oxidare, de exemplu :

$$Fe^{+++} + e \rightleftharpoons Fe^{++}$$

$$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{--}$$

Ca exemplu de reacții ce se desfășoară prin dimerizarea ionilor sau a radicalilor liberi este reacția de descărcare a hidrogenului :

$$H^+ + e \rightarrow H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2$$

sau reacția de oxidare a cisteinei în cistină.

Majoritatea reacțiilor de oxido-reducere ale substanțelor anorganice și organice se desfășoară cu participarea totală a mai multor electroni. În acest sens, menționăm reacțiile care se desfășoară cu participarea totală a 2, 4, 6 sau mai multor electroni. Așa de exemplu, reacția de reducere a oxigenului molecular la apă cere 4 electroni, iar reducerea nitroderivaților organici la aminele corespunzătoare, 6 electroni :

$$RNO_2 + 6H^+ + 6e \rightarrow RNH_2 + 2H_2O$$

Uneori, produșii intermediari ai acestor reacții se pot izola. Astfel, în cazul reducerii oxigenului, produsul intermediar de reducere este H_2O_2, iar în cazul reducerii nitrobenzenului, produșii intermediari principali sînt :

$$RNO_2 \xrightarrow{+2e} RNO \xrightarrow{+2e} RNHOH \xrightarrow{2e} RNH_2$$

6.2. *Numărul stoechiometric.* Din cele arătate în paragraful precedent, se observă că reacțiile la care participă mai mulți electroni se desfășoară în general în mai multe etape succesive. Din cinetica chimică este cunoscut faptul că o reacție generală ce constă din mai multe stadii sau etape succesive are viteza staționară de reacție controlată de stadiul cel mai lent.

Dacă stadiul lent determinant de viteză are loc o singură dată, este posibil ca reacția generală să aibă loc și ea o singură dată. Cu alte cuvinte, există o corespondență 1 :1 între ocurența stadiului lent și a reacției globale. Nu întotdeauna însă, situația este aceasta.

Astfel, dacă se ia procesul de degajare a hidrogenului, se observă că reacția globală

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \qquad \text{(VII.6,1)}$$

constă în realitate din două stadii consecutive :

$$H^+ + e \rightarrow H \qquad \text{(VII.6,2)}$$

$$2H \rightarrow H_2 \qquad \text{(VII.6,3)}$$

Dacă se consideră că stadiul lent este reacția (VII.6,2), atunci cînd aceste reacții au loc o singură dată, se obține un singur atom de hidrogen adsorbit. Dar pentru obținerea moleculei de hidrogen este nevoie de 2 atomi adsorbiți, cu alte cuvinte, pentru ca reacția globală (VII.6,1) să aibă loc o singură dată, este necesar ca reacția (VII.6,2) să aibă loc de două ori.

Acest exemplu ne conduce la noțiunea de număr stoechiometric (ν), care se definește ca numărul de ocurențe al stadiului lent pentru ca reacția globală să aibă loc o singură dată. Numărul stoechiometric, introdus de Horiuti în 1939[52], arată că în general există o corespondență la 1 între ocurențele stadiului cel mai lent și reacția globală. Numărul stoechiometric devine o mărime importantă în studiile cinetice electrochimice mai ales pentru stabilirea mecanismului de reacție. Numerele stoechiometrice se pot determina pornind de la curbele de polarizare, pentru reacția de tipul :

$$O + ne = R \qquad \text{(VII.6,4)}$$

dacă se neglijează difuzia (care se consideră ca fiind un proces rapid față de reacția de transfer) și potențialul stratului dublu difuz.

---

[52] J. Horiuti, M. Ikusima,, *Proc. Imp. Acad. (Tokyo)*, 15, 39 (1939).

Deoarece stadiul cel mai lent are loc de ν ori pentru o singură desfășurare a reacției generale (VII.6,4), pentru fiecare producere și descompunere a unui complex activat va avea loc următoarea reacție :

$$\frac{1}{\nu} O + \frac{n}{\nu} e = \frac{1}{\nu} R \qquad \text{(VII.6,5)}$$

Aplicînd ecuațiile vitezelor de reacție pentru reacția elementară (VII.6,5) se obține pentru supratensiuni mici :

$$i = i_0 \, \alpha n F \eta_t / \nu R T \qquad \text{(VII.6,6)}$$

Cu ajutorul ecuației (VII.6,6) se poate determina raportul ν/i_0 din rezistența de polarizare $(\partial \eta_t / \partial i)_{\eta_t \to 0}$, adică :

$$\frac{\nu}{i_0} = \frac{nF}{RT} \left(\frac{\partial \eta_t}{\partial i} \right)_{\eta_t \to 0} \qquad \text{(VII.6,7)}$$

de unde :

$$\nu = \frac{i_0 n F}{RT} \left(\frac{\partial \eta_t}{\partial i} \right)_{\eta_t \to 0} \quad \text{sau} \quad \nu = \frac{nF\eta_t}{RT} \frac{i_a}{i_c} \qquad \text{(VII.6,8)}$$

Pentru supratensiuni mari, cînd este valabilă relația :

$$i = i_0 \exp \left[- \frac{\alpha n F \eta_t}{\nu R T} \right] - \exp \left[\frac{(1 - \alpha) \, n F \eta_t}{\nu R T} \right] \qquad \text{(VII.6,9)}$$

vom avea :

$$\ln (i_c / i_0) = - \alpha n F \eta_t / \nu R T \qquad \text{(VII.6,10)}$$

pentru procese catodice și :

$$\ln (i_a / i_0) = (1 - \alpha) \, n F \eta_t / \nu R T \qquad \text{(VII.6,11)}$$

pentru procese anodice.

Din (VII.6,10) și (VII.6,11) se poate obține ν, din pantele Tafel $\partial \eta_t / \partial \ln i$:

$$\nu = \frac{nF}{RT} \left[\frac{1}{\dfrac{\partial \eta_t}{\partial \ln i_c}} - \frac{1}{\dfrac{\partial \eta_t}{\partial \ln i_a}} \right]^{-1} \qquad \text{(VII.6,12)}$$

Vetter[4,53] și Hurd[54] au calculat valoarea curentului total pentru o reacție de transfer de sarcină în care sînt implicați doi electroni. Ei au

[53] K. J. Vetter, *Z. Naturforsch.*, **7a**, 328 (1952).
[54] R. M. Hurd, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 327 (1962).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

considerat că transferul are loc în două reacții consecutive, fiecare cu transferul unui singur electron și care implică specii solubile :

$$O + e = X \qquad \text{(VII.6,12a)}$$

$$X + e = R \qquad \text{(VII.6,12b)}$$

în care X este un produs intermediar. Caracteristicile curbelor de polarizare curent-supratensiune se obțin eliminînd activitatea intermediarului X, exact așa cum se procedează în cazul reacțiilor consecutive din cinetica chimică.

Deoarece ambele reacții contribuie la schimbul de sarcină, se pot scrie pentru ele următoarele ecuații cinetice :

$$\frac{i}{2} = i_c \left[e^{-\alpha_c F \eta_t / RT} - \frac{a_X}{a_{X_e}} e^{(1-\alpha_c) F \eta_t / RT} \right] \qquad \text{(VII.6,13)}$$

$$\frac{i}{2} = i_a \left[\frac{a_X}{a_{X_e}} e^{-\alpha_a F \eta_t / RT} e^{(1-\alpha_a) F \eta_t / RT} \right] \qquad \text{(VII.6,14)}$$

unde α_c și α_a, care în general sînt diferite, corespund stadiilor (VII.6,12a) și, respectiv (VII.6,12b) ; a_X este activitatea intermediarului X la supratensiunea η_t, iar a_{X_e} este activitatea lui X la potențialul de echilibru.

Eliminarea raportului a_X/a_{X_e} din cele două ecuații va conduce la expresia :

$$i = 2 \frac{e^{-\frac{(\alpha_a + \alpha_c) F \eta_t}{RT}} - e^{\frac{(2-\alpha_c-\alpha_a) F \eta_t}{RT}}}{\frac{1}{i_a^0} e^{\frac{(1-\alpha_c) F \eta_t}{RT}} + \frac{1}{i_c^0} e^{-\frac{\alpha_a F \eta_t}{RT}}} \qquad \text{(VII.6,15)}$$

Prin rearanjare, Vetter [4] a obținut următoarele relații :

$$i = 2 i_c^0 \exp\left[-\frac{\alpha_c F \eta_t}{RT} \right] \frac{1 - \exp\left[\frac{2F\eta_t}{RT} \right]}{1 + \frac{i_c^0}{i_a^0} \exp\left[\frac{(1 + \alpha_a - \alpha_c) F \eta_t}{RT} \right]} \qquad \text{(VII.6,16a)}$$

$$i = -2 i_a^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha_a) F \eta_t}{RT} \right] \frac{1 - \exp\left[-\frac{2F\eta_t}{RT} \right]}{1 + \frac{i_a^0}{i_c^0} \exp\left[-\frac{(1 + \alpha_a - \alpha_c) F \eta_t}{RT} \right]} \qquad \text{(VII.6,16b)}$$

ambele forme fiind identice. Prima ecuație permite mai ales observarea comportării supratensiunii pentru curenți catodici, iar a doua pentru curenți anodici.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru supratensiuni catodice mari, ecuația de mai sus devine :

$$i = 2\, i_c^0 \exp\left[-\frac{\alpha_c F \eta_t}{RT}\right] \qquad \text{(VII.6,17)}$$

iar pentru supratensiuni anodice mari, aceeași ecuație devine :

$$i = 2\, i_a^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha_a) F \eta_t}{RT}\right] \qquad \text{(VII.6,18)}$$

Astfel se poate constata că supratensiunile catodice mari depind de curentul de schimb catodic i_c^0 și α_c, iar cele anodice de curentul de schimb anodic i_a^0 și α_a. Această comportare este un criteriu pentru detectarea reacțiilor ce se desfășoară prin două etape de transfer de sarcină. Alte criterii pentru detectarea a două reacții de transfer succesive sînt fie discontinuitățile în pantele Tafel, fie faptul că coeficientul de transfer catodic α_c și cel anodic α_a nu au suma egală cu unitatea.

Vetter a pus în evidență pe cale experimentală aceste ecuații, pentru electrodul de chinhidronă și a reacției redox Tl^{+++}/Tl^{+}.

6.3. *Reacții multielectronice.* Desfășurarea în trepte a reacțiilor electrochimice și existența numărului stoichiometric permite o analiză mai aprofundată a coeficientului de transfer α, așa cum au arătat Bockris și colaboratorii[55].

Astfel, dacă se consideră reacția multielectronică ce se desfășoară în mai multe etape :

$$\left.\begin{aligned} &A + e \rightleftharpoons B \quad \text{etapa } 1 \\ &B + e \rightleftharpoons C \quad \text{etapa } 2 \\ &K + e \rightleftharpoons L \quad \text{etapa } \vec{\gamma} \end{aligned}\right\} \text{etape rapide reprezentînd reacții de echlibru}$$

$$\nu(L + e \rightarrow M) \quad \text{etapa lentă determinantă de viteză}$$

$$\nu S + e \rightleftharpoons T \quad \text{etapa } \bar{\vec{\gamma}} \equiv [n - \vec{\gamma} - m\nu]$$

$$Y + e \rightleftharpoons Z \quad \text{etapa } n$$

în care $L + e \rightarrow M$ este o etapă monoelectronică determinantă de viteză, precedată de $\vec{\gamma}$ reacții monoelectronice și urmată de alte $\bar{\vec{\gamma}}$ reacții monoelectronice.

În stare staționară, toate cele n etape au loc cu viteza stadiului determinant de viteză i_m, iar curentul total va fi :

$$i = n i_m \qquad \text{(VII.6,19)}$$

---

[55] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, „Modern Electrochemistry", vol. 2, London, 1970.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care n este numărul total al etapelor monoelectronice deoarece :

$$i_m = \vec{i}_m - \overleftarrow{i}_m \qquad \text{(VII.6,20)}$$

$$i = n(\vec{i}_m - \overleftarrow{i}_m) \qquad \text{(VII.6,21)}$$

Ecuația Butler-Volmer pentru curentul i_m este de forma :

$$i_m = F\vec{k}_M c_M \exp\left[-\frac{\alpha F\varphi}{RT}\right] \qquad \text{(VII.6,22)}$$

Această ecuație, în care c este concentrația unui produs intermediar, poate da impresia greșită că relația curent-potențial este complet determinată de termenul exponențial în φ. Dar, speciile M sînt rezultatul unei serii de reacții de transfer de sarcină și deci concentrația lor va fi dependentă de potențial. Pentru a pune în evidență această dependență, se vor scrie toate reacțiile de echilibru.

Astfel, pentru cazul $A + e \rightleftharpoons B$, vom avea :

$$F\vec{k}_1 c_A \exp[\alpha F\varphi/RT] \cong F\overleftarrow{k}_1 c_B \exp[(1-\alpha)F\varphi/RT] \qquad \text{(VII.6,23)}$$

de unde :

$$c_B = K_1 c_A \exp[-F\varphi/RT] \qquad \text{(VII.6,24)}$$

în care

$$K_1 = \vec{k}_1/\overleftarrow{k}_1.$$

În mod similar vom avea :

$$c_C = K_2 c_B \exp[-F\varphi/RT] = K_2 K_1 c_A \exp[-2F\varphi/RT]$$

$$c_D = K_3 c_C \exp[-F\varphi/RT] = K_3 K_2 K_1 c_A \exp[-3F\varphi/RT]$$

$$\vdots$$

$$c_M = \left[\prod_{i=1}^{\vec{\gamma}} K_i\right] c_A \exp[-\vec{\gamma}F\varphi/RT] \qquad \text{(VII.6,25)}$$

astfel că ecuația pentru $\vec{i}_m$ devine :

$$\vec{i}_m = F\vec{k}_M \left[\prod_{i=1}^{\vec{\gamma}} K_i\right] c_A \exp[-(\vec{\gamma}+\alpha)F\varphi/RT] = i'_{0,M} \exp[-(\vec{\gamma}+\alpha)F\eta_t/RT] \qquad \text{(VII.6,26)}$$

în care : $$i'_{0,M} = F\vec{k}_M \left[\prod_{i=1}^{\vec{\gamma}} K_i\right] c_A \exp[(\vec{\gamma}+\alpha)F\varphi_e/RT] \qquad \text{(VII.6,27)}$$

i'_0 arată că viteza este exprimată funcție de concentrația produsului inițial A și nu de aceea a etapei determinante de viteză M.

Dacă se consideră că stadiul lent va avea loc de ν ori, pentru ca reacția generală să aibă loc o singură dată, se va putea scrie pentru concentrația speciilor M relația :

$$\nu(M + me) \rightarrow N$$

adică stadiul lent va fi repetat de ν ori.

În acest caz, vom putea scrie pentru concentrația c_M^{ν} a speciilor M, relația :

$$c_M^{\nu} = \left[\prod_{i=1}^{\vec{\gamma}} K_i\right] c_M^{1/\nu} \exp\left[-\frac{\vec{\gamma}F\varphi}{RT}\right] \qquad \text{(VII.6,28)}$$

și

$$c_M = \left[\prod_{i=1}^{\vec{\gamma}} (K_i)\right]^{1/\nu} c_A \exp\left[-\frac{(\vec{\gamma}/\nu)F\varphi}{RT}\right] \qquad \text{(VII.6,29)}$$

Atunci cînd în ecuația pentru curentul $\vec{i}_m$,

$$\vec{i}_m = F\vec{k}_M c_M \exp\left[-\frac{m\alpha F\varphi}{RT}\right] \qquad \text{(VII.6,30)}$$

se va înlocui c_M cu valoarea sa din ecuația (VII.6,29), se va obține :

$$\vec{i}_m = F\vec{k}_M \prod_{i=1}^{\vec{\gamma}} (K_i c_A)^{1/\nu} \exp\left[-\frac{(\vec{\gamma}/\nu)F\varphi}{RT}\right] \exp\left[-\frac{m\alpha F\varphi}{RT}\right] \qquad \text{(VII.6,31)}$$

sau

$$\vec{i}_m = i'_{0,M} \exp\left[\frac{(\vec{\gamma}/\nu) + m\alpha F\eta_t}{RT}\right] \qquad \text{(VII.6,32)}$$

Astfel, pentru curentul total $\vec{i}$ se va obține relația :

$$\vec{i} = i_0 \exp\left[-\left(\frac{\vec{\gamma}}{\nu} + m\alpha\right)\frac{F\eta_t}{RT}\right] \qquad \text{(VII.6,33)}$$

atunci cînd vom avea :

$$i'_{0,M} = \frac{i_0}{n} \text{ și } \vec{i} = n\vec{i}_m$$

Se vor aplica aceleași raționamente și pentru reacția inversă,

$$\nu(S \rightarrow R + me) \qquad \text{(VII.6,34)}$$

rezultatul fiind :

$$c_S = \prod_{n-\vec{\gamma}-m\nu}^{n} (K_i c_Z)^{1/\nu} \exp\left[\frac{(\vec{\gamma}/\nu)F\varphi}{RT}\right] \qquad \text{(VII.6,35)}$$

cînd :

$$\overleftarrow{i}_m = i'_{0,M} \exp\left[\frac{[(\overleftarrow{\gamma}/\nu) + (m - m\alpha)]F\eta_t}{RT}\right] \qquad \text{(VII.6,36)}$$

ceea ce permite a scrie pentru $\overleftarrow{i}$:

$$\overleftarrow{i} = i_0 \exp\left[\left(\frac{\overleftarrow{\gamma}}{\nu} + m - m\alpha\right)\frac{F\eta_t}{RT}\right] \qquad \text{(VII.6,37)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru curentul total ($i = \vec{i} - \overleftarrow{i}$) se va putea scrie :

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[\left(\frac{n - \vec{\gamma}}{\nu} - m\alpha\right)\frac{F\eta_t}{RT}\right] - \exp\left[-\left(\frac{\vec{\gamma}}{\nu} + m\alpha\right)\frac{F\eta_t}{RT}\right]\right\} \tag{VII.6,38}$$

în care termenii $((n - \vec{\gamma})/\nu) - m\alpha)$ și $((\vec{\gamma}/\nu) + m\alpha)$ sînt coeficienții de transfer și se notează cu :

$$\frac{n - \vec{\gamma}}{\nu} - m\alpha = \overleftarrow{\alpha} \text{ și } \frac{\vec{\gamma}}{\nu} + m\alpha = \vec{\alpha}$$

de unde se poate vedea ușor că :

$$\vec{\alpha} + \overleftarrow{\alpha} = \frac{n}{\nu} \tag{VII.6,39}$$

Coeficienții $\vec{\alpha}$ și $\overleftarrow{\alpha}$ determină panta curbelor Tafel pentru reacții polielectronice, astfel că ecuația Butler-Volmer pentru aceste procese se poate scrie în forma :

$$i = i_0 \left[\exp\left(-\frac{\vec{\alpha}F\eta_t}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\overleftarrow{\alpha}F\eta_t}{RT}\right)\right] \tag{VII.6,40}$$

aceasta fiind cea mai generală formă a sus-numitei ecuații.

Comparînd ecuația Butler-Volmer simplă cu ecuația generală, se vede că coeficientul de transfer în ecuația generală joacă același rol ca și coeficientul de transfer (factorul de simetrie) în ecuația simplă.

Relația între $\vec{\alpha}$ sau $\overleftarrow{\alpha}$ și α a fost cercetată de mai mulți autori[56,57] și poate fi exprimată de ecuația :

$$\vec{\alpha} = \frac{s}{\nu} + m\alpha \tag{VII.6,41}$$

în care m reprezintă numărul de electroni transferați în reacția lentă, iar s numărul de electroni transferați înainte de reacția lentă.

În continuare, vom prezenta un caz practic în care se va vedea cum relația (VII.6,41) poate fi folosită la stabilirea mecanismului de reacție.

Reacția generală de reducere a hidrogenului se poate exprima prin ecuațiile :

$$H^+ + e \rightarrow H \quad \text{etapa 1}$$

$$H + H \rightarrow H_2 \quad \text{etapa 2}$$

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \quad \text{reacția generală}$$

Dacă etapa 1 este determinantă de viteză, este necesar ca ea să aibă loc de două ori, pentru ca reacția generală să aibă loc o singură dată, deci numărul

[56] R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 1332 (1951).
[57] D. B. Matthews, J.O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.*, **44**, 298 (1966).

stoechiometric al etapei 1 este egal cu 2, iar pentru etapa 2, el va corespunde valorii 1.

Determinarea valorii lui $\vec{\alpha}$ se va face ținînd seama că pentru reacția de reducere a protonului hidratat este egală cu 0,5. Astfel vom avea :

$$\vec{\alpha} = \frac{0}{\nu} + 1 \times 0{,}5 = 0{,}5 \text{ pentru etapa 1}$$

și, respectiv : $\vec{\alpha} = \frac{2}{1} + 0 = 2$ pentru etapa 2

6.4. *Ordinul de reacție.* Determinarea ordinelor de reacție este o metodă de mult răspîndită în cinetica chimică, în vederea stabilirii mecanismului reacțiilor.

Într-adevăr, pentru formularea legilor cinetice, mai ales ale reacțiilor în soluții, au fost stabilite două principii generale. Primul principiu arată că viteza instantanee (dx/dt) a transformărilor chimice este proporțională cu concentrația reactanților ridicată la puteri integrale. Al doilea principiu arată că, în secvența stadiilor ce diferă foarte mult în viteză, viteza globală netă este aceea a stadiului cel mai lent din secvență. Așadar, ceea ce distinge ordinul de reacție de molecularitate a reacției, este faptul că primul controlează mecanismul reacției, iar cel din urmă se referă la viteza reacției. Astfel, atunci cînd viteza variației concentrației este proporțională cu concentrația, se spune că reacția este de ordinul 1. Altfel spus, în ecuația pentru viteza de reacție, scrisă sub forma :

$$-\frac{\partial c_A}{\partial t} = k c_A^a \qquad \text{(VII.6,42)}$$

exponentul concentrației se numește ordin de reacție. Cînd la reacție participă mai multe substanțe, de exemplu c_A, c_B, c_C, viteza de reacție se scrie :

$$-\frac{\partial c}{\partial t} = k c_A^a c_B^b c_C^c$$

Această ecuație arată că se poate vorbi de ordine parțiale referitoare la diferitele substanțe participante și despre ordinul total al racției ca suma acestor ordine parțiale. Trebuie de asemenea menționat că în cinetica chimică se întîlnesc reacții ale căror ordine nu sînt întregi ci fracționare sau chiar negative. Ordinul de reacție negativ arată prezența unui produs de reacție care frînează desfășurarea reacției. Ordinul de reacție zero arată că viteza de reacție este independentă de concentrație.

În cinetica chimică ordinele de reacție individuale sînt exprimate cel mai adesea ca derivata logaritmului vitezei de reacție în raport cu derivata logaritmului concentrației speciei. Astfel, din ecuația (VII.6,42) vom deduce :

$$\left(\frac{\partial \log \text{viteză}}{\partial \log c_A}\right)_{c_B, \ldots, c_N} = a \qquad \text{(VII.6,43)}$$

sau, în cazul general :

$$\left(\frac{\partial \log \text{viteză}}{\partial \log c_i}\right)_{c_{x \neq i}} = z_i \qquad \text{(VII.6,44)}$$

Ordinul de reacție pentru reacții electrochimice a fost determinat pentru prima oară de către Vetter[58], care a considerat că viteza de reacție în electrochimie este perfect exprimată de densitatea de curent i. Pornind de aici, el a arătat că ecuația Butler-Volmer poate fi scrisă, funcție de ordinele de reacție, în felul următor:

$$i = k_c^0 c_O^{z_{ci}} \exp\left[-\frac{\alpha n F \varphi}{RT}\right] - k_a^0 c_R^{z_{ai}} \exp\left[\frac{(1-\alpha) nF}{RT}\right] \quad \text{(VII.6,45)}$$

în care se disting ordinul de reacție catodic z_{ci} și ordinul de reacție anodic z_{ai}. Ordinul de reacție electrochimic poate fi asociat ecuației (VII.6,44) numai atunci cînd potențialul φ este constant, astfel că ecuația generală pentru ordinul de reacție electrochimic poate fi calculată pornind de la ecuația Butler-Volmer. Dacă se logaritmează această ecuație pentru supratensiunea catodică $\eta_t \ll \frac{RT}{F}$ și pentru supratensiunea anodică $\eta_t \gg \frac{RT}{F}$, se obține:

$$\log i = \log i_c = \log k_c^0 - \frac{\alpha n F \varphi}{2{,}303\, RT} + z_{ci} \log c_i \quad \text{(VII.6,46)}$$

și respectiv:

$$\log i = \log i_a = \log k_a^0 + \frac{(1-\alpha) nF \varphi}{2{,}303\, RT} + z_{ai} \log c_i \quad \text{(VII.6,47)}$$

Dacă aceste ecuații se scriu în formă diferențială, ținînd seama că φ este constant, se obțin:

$$\partial \log i_c = z_{ci}\, \partial \log c_i \quad \text{(VII.6,48)}$$

$$\partial \log i_a = z_{ai}\, \partial \log c_i \quad \text{(VII.6,49)}$$

sau:

$$\left(\frac{\partial \log i_c}{\partial \log c_i}\right)_{c_j,\varphi} = z_{ci} \quad \text{(VII.6,50)}$$

și

$$\left(\frac{\partial \log i_a}{\partial \log c_i}\right)_{c_j,\varphi} = z_{ai} \quad \text{(VII.6,51)}$$

Se poate obține o ecuație identică folosind dependența curentului de schimb (i_0) de concentrație. Pentru aceasta se logaritmează ecuația pentru curentul de schimb:

$$\ln i_0 = \ln k_c + z_{ci} \ln c_i - \frac{\alpha n F}{RT} \varphi_e = \ln k_a + z_{ai} \ln c_i + \frac{(1-\alpha) nF}{RT} \varphi_e \quad \text{(VII.6,52)}$$

[58] K. J. Vetter, *Z. Elektrochem.*, 55, 121 (1951).

Trecînd la diferențiala parțială în raport cu c_i, se obține :

$$\frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln c_i} = z_{ci} - \frac{\alpha n F}{RT} \frac{\partial \varphi_e}{\partial \ln c_i} = z_{ai} + \frac{(1-\alpha) nF}{RT} \frac{\partial \varphi_e}{\partial \ln c_i} \quad \text{(VII.6,53)}$$

Termenul $\partial \varphi_e / \partial \ln c_i$ se poate scrie folosind ecuația lui Nernst :

$$\varphi_e = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \sum \ln \nu_i c_i \quad \text{(VII.6,54)}$$

care prin diferențiere conduce la expresia :

$$\frac{\partial \varphi_e}{\partial \ln c_i} = \frac{RT}{zF} \nu_i \quad \text{(VII.6,55)}$$

Folosind ecuația (VII.6,55) pentru termenul $\partial \varphi_e / \partial \ln c_i$, din ecuația (VII.6,53) se obține următoarea expresie pentru ordinul de reacție :

$$\frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln c_i} = z_{ci} - \frac{\alpha nF}{RT} \frac{RT}{zF} \nu_i = z_{ci} - \alpha \nu_i \frac{n}{z} \quad \text{(VII.6,56)}$$

și

$$\frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln c_i} = z_{ai} + \frac{(1-\alpha) nF}{RT} \frac{RT}{zF} \nu_i = z_{ai} + (1-\alpha) \nu_i \frac{n}{z} \quad \text{(VII.6,57)}$$

Determinarea experimentală a ordinelor de reacție este arătată în figura VII.29. Această figură prezintă diagrama potențial-curent funcție de variația concentrației unei singure specii S_i, concentrația tuturor celor-

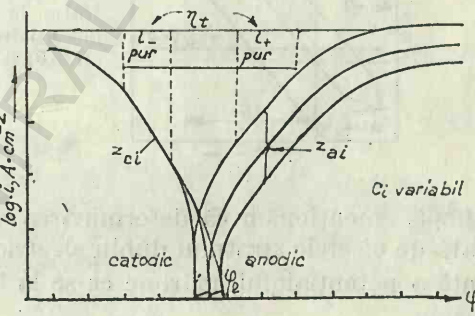


Fig. VII.29. — Curbele densitate de curent-potențial folosite pentru determinarea ordinelor de reacție z_{ci} și z_{ai}, funcție de concentrația c_i.

lalte specii rămînînd constantă. Se observă că φ_e variază cu concentrația speciei S_i și că la supratensiune mare poate fi neglijat fie curentul parțial anodic, fie curentul parțial catodic, astfel că densitatea de curent din ecuația Butler-Volmer este aproximativ egală fie cu densitatea curentului parțial catodic, fie cu densitatea curentului parțial anodic. De asemenea se observă că în această zonă de potențial se păstrează liniaritatea între potențial și log i (condiția ecuației Tafel) și în consecință, numai această regiune liniară prezintă interes pentru determinarea ordinului de reacție. În continuare, se observă, la supratensiuni mari, apariția unui curent limită, ceea ce arată că la aceste supratensiuni apare influența difuziei.

Astfel, în diagrama tensiune-curent se pot distinge trei zone de influență. În prima zonă, în domeniul supratensiunilor mici, se manifestă influența reacției de sens contrar, în cea de a doua zonă are loc numai reacția pură de transfer de sarcină (anodică sau catodică), iar în zona a treia apare și influența difuziei. Subliniem că ordinul de reacție se poate determina folosind datele curbei de polarizare din zona a doua, în care are loc numai reacția pură de transfer de sarcină. Diagrama arată atît reacția anodică cît și reacția catodică. La prima reacție se observă variația curentului anodic funcție de variația concentrației speciei S_i, deci se poate determina ordinul de reacție. În al doilea caz se observă că nu există o variație a curentului funcție de concentrația speciei S_i și deci, ordinul de reacție este zero. Valoarea ordinului de reacție anodic se determină din liniile drepte din zona a doua a figurii VII.29, la potențialele φ_1, φ_2, φ_3, suficient de îndepărtate de potențialul de echilibru.

În figura VII.30, care exprimă dependența $\log i_a$ funcție de $\log c_i$, se observă că panta dreptelor ce exprimă această dependență la cele trei potențiale φ_1, φ_2, φ_3, este chiar z_{ai} și este ales a fi egal cu 2, astfel că densitatea de curent anodic este proporțională cu pătratul concentrației c_i. Toate dreptele din această figură au aceeași pantă, deci același ordin de reacție. Liniile pentru potențialele φ_4 și φ_5 corespund supratensiunii catodice. Se observă că aici densitatea de curent i_c este independentă de concentrație, astfel că se obțin drepte paralele cu axa concentrației, panta lor fiind egală cu zero, ceea ce corespunde ordinului de reacție catodic $z_{ci} = 0$.

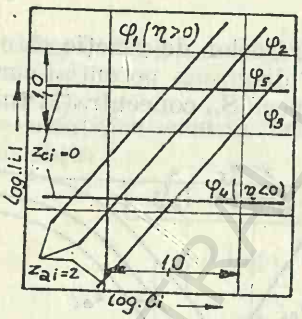


Fig. VII. 30. — Dreptele log curent—log concentrație la valori fixe ale potențialului $\varphi_1 > \varphi_2 > \varphi_3$ ($\eta_t > 0$) și $\varphi_4 > \varphi_5$ ($\eta_t < 0$).

În sfîrșit, menționăm că determinarea ordinului de reacție poate fi complicată de efectele stratului dublu electric mai alea asupra condiției de constanță a potențialului, mărime ce se ia în considerare la evaluarea acestei mărimi.

7. SUPRATENSIUNEA DE REACȚIE

7.1. *Introducere.* Vetter [58] a arătat pentru prima oară că atunci cînd reacțiile de transfer de sarcină sînt precedate sau urmate de reacții chimice lente, în care sînt implicate speciile electroactive, potențialul de electrod se va îndepărta de la valoarea sa de echilibru, dînd naștere supratensiunii de reacție η_r.

Pentru definirea supratensiunii de reacție se consideră o reacție electrochimică ce constă din trepte consecutive chimice și electrochimice :

$$\nu_{0,1}A_1 + \nu_{0,2}A_2 + \ldots = \nu_{1,1}A_1 + \nu_{1,2}A_2 + \ldots + \nu_{1,p}A_p \qquad (a)$$

$$\nu_{2,1}A_1 + \nu_{2,2}A_2 + \ldots = \nu_{3,1}A_1 + \nu_{3,2}A_2 + \ldots \qquad (b)$$

$$\nu_{4,1}A_1 + \nu_{4,2}A_2 + \ldots + ze = \nu_{5,1}A_1 + \nu_{5,2}A_2 \qquad (c)$$

$$\nu_{6,1}A_1 + \nu_{6,2}A_2 + \ldots = \nu_{r,1}A_1 + \ldots + \nu_{2,p}S_p \qquad (d)$$

Treptele (a), (b) și (d) sînt reacții chimice, iar treapta (c) este reacția de transfer de sarcină. Această reacție în trepte consecutive include mai mulți intermediari și reactanți. Pentru reacțiile simple, factorii stoechiometrici vor fi zero.

Această secvență de reacții poate fi împărțită în grupe de reacții parțiale, unele rapide, care rămîn în echilibru, și altele lente, determinante de viteză. Astfel, dacă reacția (b) se consideră reacție chimică lentă, atunci se pot distinge următoarele grupe de reacții :

$$\sum \nu_{0j}A_j + \sum \nu_{2j}A_j \rightarrow \sum \nu_{1j}A_j + \sum \nu_{3j}A_j \quad \text{stadiu lent} \quad (VII.7,1)$$

$$\sum \nu_{4j}A_j + \sum \nu_{6j}A_j + ze \rightleftharpoons \sum \nu_{5j}A_j + \sum \nu_{rj}A_j \text{ stadiu rapid} \quad (VII.7,2)$$

Dacă la sistemul de reacții (VII.7,1) și (VII.7,2) se aplică ecuația Nernst, pentru potențialul de electrod în cazul echilibrului (φ_e) sau pentru orice valoare a curentului (φ) supratensiunea de reacție :

$$\eta_r = \varphi - \varphi_e \qquad (VII.7,3)$$

va fi dată de relația :

$$\eta_r = \frac{RT}{zF}\left[\sum \nu_{5,j} \ln \frac{a_j}{a_j^e} + \sum \nu_{r,j} \ln \frac{a_j}{a_j^e} - \sum \nu_{4,j} \ln \frac{a_j}{a_j^e} - \sum \nu_{6,j} \ln \frac{a_j}{a_j^e}\right] \qquad (VII.7,4)$$

unde a_j^e este activitatea la echilibru.

Se poate obține o relație mai simplă pentru η_r, pornind de la expresiile Nernst pentru potențialele φ și φ_e, dacă se consideră numai o singură specie A_s implicată atît în reacția chimică lentă cît și în reacția de transfer de sarcină rapidă. Această ecuație are forma :

$$\eta_r = \frac{\nu RT}{zF} \ln \frac{a_s}{a_s^e} \qquad (VII.7,5)$$

Reacțiile chimice lente pot avea loc într-un strat din electrolit situat în imediata vecinătate a interfeței (reacții chimice omogene) sau pot avea loc într-un strat de adsorbție pe suprafața electrodului (reacții chimice heterogene).

7.2. *Reacții chimice omogene determinante de viteză.* Se poate obține relația potențial-curent pentru cazul curentului staționar, prin determinarea concentrațiilor efective ale speciilor electroactive funcție de curent, constanta de viteză a reacției lente, constantele de echilibru și condițiile limită ale sistemului respectiv.

Dacă se consideră numai o singură specie A_s care intervine atît în reacția chimică lentă cît și în reacția de transfer rapidă, vom putea scrie viteza reacției lente astfel :

$$v = v_1 - v_2 \qquad \text{(VII.7,6)}$$

în care $v_1 = f(c_1, c_2 \ldots)$ reprezintă viteza de formare, iar $v_2 = f'(c_1, c_2 \ldots c_s^r)$ viteza de descompunere.

Dacă r este ordinul de reacție al substanței A_s și toate concentrațiile c sînt constante, cu excepția concentrației speciei A_s, vom avea :

$$v_2 = kc_s^r \qquad \text{(VII.7,7)}$$

și în consecință :

$$v = v_1 - kc_s^r \qquad \text{(VII.7,8)}$$

Vitezele variază în stratul de reacție funcție de distanța x, datorită variației concentrației în acest strat. În cazul supratensiunii de reacție se presupune că toate concentrațiile speciilor, în afară de cea a speciei A_s, sînt independente de curent împreună cu v_1 și k. La echilibru, $v = 0$ și deci, $v_1 = v_2 = v_0 = kc_s^r$, de unde :

$$v = v_0 \left[1 - \left(\frac{c_s}{c_s^e} \right) \right] \qquad \text{(VII.7,9)}$$

iar supratensiunea de reacție va fi :

$$\eta_r = \frac{\nu RT}{zF} \ln \frac{c_s}{c_s^e} \qquad \text{(VII.7,10)}$$

În această ecuație ν este pozitiv dacă reacția chimică lentă este în domeniul oxidării în treapta reacției de transfer și negativ dacă este în domeniul reducerii în reacția de transfer.

Gradientul de concentrație se obține pornind de la legea a doua a lui Fick pentru condiția stării staționare :

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_s}{\partial x^2} + v = 0 \qquad \text{(VII.7,11)}$$

Această ecuație derivă din aceea că distribuția staționară a concentrației în spațiu și timp este compensată de viteza de reacție $v = \partial c_s / \partial t$, adică :

$$D \frac{\partial^2 c_s}{\partial x^2} = -v \text{ sau } D \frac{\partial^2 c_s}{\partial x^2} + v = 0$$

Înlocuind valoarea lui v în ecuația (VII.7,11) și aplicînd condițiile limită : $x \to \infty$; $c_s = c_s^e$ și $\partial c / \partial x = 0$, se obține pentru gradientul de concentrație :

$$\frac{\partial \left(\frac{c_s}{c_s^e} \right)}{\partial x} = \sqrt{\frac{2v_0}{Dc_s^e} \left[\frac{r}{r+1} + \frac{1}{r+1} \left(\frac{c_s}{c_s^e} \right)^{r+1} - \frac{c_s}{c_s^e} \right]} \qquad \text{(VII.7,12)}$$

Relația dintre fluxul componentei A_s și curentul la electrod este dată de ecuația :

$$D\left(\frac{\partial c_s}{\partial x}\right)_{x=0} = -\frac{\nu i}{zF} \qquad \text{(VII.7,13)}$$

Combinînd ecuațiile (VII.7,11)—(VII.7,13) se obține următoarea relație între η_r și densitatea de curent total i :

$$i = -\frac{zF}{\nu}\sqrt{\frac{2r}{r+1}v_0 c_s^e D} \times$$

$$\times\sqrt{1+\frac{1}{r}\exp\left[\frac{zF(r+1)}{\nu RT}\eta_r\right]-\frac{r+1}{r}\exp\left[\frac{zF}{\nu RT}\eta_r\right]} \qquad \text{(VII.7,14)}$$

Pentru cazul cînd $\eta_r \to \infty$ (supratensiune catodică mare) curentul în ecuația (VII.7,14) se apropie de o valoare limită pe care Vetter a denumit-o curent limită de reacție. Curentul limită de reacție joacă un rol important în stabilirea caracterului supratensiunii și se calculează pentru cazul $\eta_r/\nu \to -\infty$:

$$i_r = -\frac{z}{\nu}F\sqrt{\frac{2r}{r+1}v_0 c_s^e D} \qquad \text{(VII.7,15)}$$

Curentul limită de reacție, spre deosebire de curentul limită de difuzie, este independent de grosimea stratului de difuzie și deci și de viteza de agitare a soluției. Astfel, criteriul pentru existența reacției chimice lente la electrod este valoarea constantă a curentului limită înainte și după agitarea soluției de electrolit.

Folosind pe i_r ca un parametru, ecuația (VII.7,14) se poate scrie :

$$i = -i_r\sqrt{1+\frac{1}{r}\exp\left[\frac{zF(r+1)}{\nu RT}\eta_r\right]-\frac{r+1}{r}\exp\left[\frac{zF}{\nu RT}\eta_r\right]} \qquad \text{(VII.7,16)}$$

Relația (VII.7,16) arată că parametrii cinetici ai reacțiilor consecutive cu treaptă chimică lentă sînt caracterizați de i_r (curentul limită de reacție), r (ordinul de reacție al stadiului lent) și z/ν (raportul dintre numărul de electroni consumați în reacția globală și factorul stoechiometric).

La supratensiuni mari în domeniul de curent opus în semn curentului limită (adică $\eta_r/\nu > 0$), prima exponențială din ecuația (VII.7,16) devine predominantă, deoarece ea crește mult mai repede cu η_r decît exponențiala a doua. În acest caz, ecuația devine :

$$i = -\frac{i_r}{\sqrt{r}}\exp\left[\frac{zF(r+1)}{2\nu RT}\eta_r\right] \qquad \text{(VII.7,17)}$$

În intervalul în care este valabilă această expresie, semnul lui i este întotdeauna opus celui al lui i_r, iar supratensiunea este descrisă de o ecuație de tip Tafel :

$$\eta_r = -\frac{2\nu}{z(r+1)}\frac{RT}{F}\ln\left|\frac{i_r}{\sqrt{r}}\right| + \frac{2\nu}{z(r+1)}\frac{RT}{F}\ln|i| \qquad \text{(VII.7,18)}$$

Trasarea curbelor $\eta_r - \ln|i|$ va conduce la obținerea unor linii drepte ale căror pante sînt exprimate de raportul: $zF(r+1)/2\nu RT$. Intersectarea acestor linii la $\eta_r = 0$ va da $i_r\sqrt{r}$. Astfel, din aceste pante și din valorile lui i_r determinate experimental, se pot obține toți parametrii cinetici, inclusiv constanta de viteză.

7.2.1. *Impedanța de reacție în curent alternativ pentru reacții chimice omogene.* Curentul alternativ provoacă o supratensiune de reacție ce variază cu aceeași frecvență între valorile pozitive și negative. Această supratensiune de reacție, ca și supratensiunea de difuzie, are un defazaj față de curentul alternativ aplicat. Deci se poate spune că rezistența ce rezultă din curentul alternativ și supratensiunea de reacție în curentul alternativ este o impedanță (Z_G). Această impedanță „de reacție" constă dintr-o componentă ohmică R și o componentă capacitivă C, care determină mărimea defazajului. Acest defazaj nu este constant ca la supratensiunea de difuzie, ci variază funcție de frecvență și de viteza reacției chimice. De aceea, relațiile matematice sînt mai complicate pentru impedanța de reacție decît pentru cea de difuzie.

Gerischer [59] a efectuat studii detaliate atît asupra impedanței de reacție, în cazul reacțiilor omogene, cît și în cazul reacțiilor heterogene. Calculul complicat al impedanței de reacție Z_G pentru reacții omogene întreprins de Gerischer are în vedere obținerea componentei rezistive R_r care se determină din raportul η_r/i și a componentei capacitive $1/\omega C_r$ care se determină din raportul $\eta_r/I\cos\omega t$. Valorile obținute pentru aceste mărimi sînt exprimate de următoarele:

$$R_r = \frac{RT}{z^2F^2}\,\frac{1}{c_s^e\sqrt{2D}}\,\frac{1}{\sqrt{\omega}}\sqrt{\frac{\sqrt{1+\left(\frac{k}{\omega}\right)^2}+\frac{k}{\omega}}{1+\left(\frac{k}{\omega}\right)^2}} \qquad \text{(VII.7,19)}$$

în care $k = v_0 p/c_s^e$, p fiind ordinul de reacție, celelalte mărimi avînd semnificația cunoscută din paragrafele precedente.

$$C_r = \frac{z^2F^2}{RT}\,\frac{c_s^e\sqrt{2D}}{\sqrt{\omega}}\sqrt{\frac{1+\left(\frac{k}{\omega}\right)^2}{\sqrt{1+\left(\frac{k}{\omega}\right)^2}-\frac{k}{\omega}}} \qquad \text{(VII.7,20)}$$

Ecuațiile de mai sus, fără rădăcinile pătrate, corespund componentelor rezistive și capacitive din impedanța de difuzie a speciilor electroactive.

Pe baza valorilor lui R_r și C_r se poate scrie valoarea impedanței de reacție Z_G (dacă aceasta se exprimă în număr complex $Z_G = R_r - \frac{j}{\omega C_r}$):

$$Z_G = \frac{RT}{z^2F^2c_s^e\sqrt{2D\omega}}\left[\sqrt{\frac{\sqrt{1+\left(\frac{k}{\omega}\right)^2}+\frac{k}{\omega}}{1+\left(\frac{k}{\omega}\right)^2}} - j\sqrt{\frac{\sqrt{1+\left(\frac{k}{\omega}\right)^2}-\frac{k}{\omega}}{1+\left(\frac{k}{\omega}\right)^2}}\right] \qquad \text{(VII.7,21)}$$

[59] H. Gerischer, *Z. phys. Chem.*, 198, 286 (1951); 201, 55 (1952).

Z_G (impedanța de reacție) poartă denumirea cercetătorului care a calculat-o prima oară, adică impedanța Gerischer. Ca și impedanța de difuzie (Warburg), impedanța Gerischer depinde de componenta rezistivă și de componenta capacitivă. În circuitele echivalente ea se notează cu simbolul G așa cum se poate observa în figura VII.31.

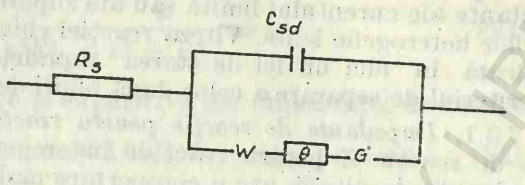


Fig. VII.31. — Circuitul echivalent al celulei de electroliză în cazul celor trei tipuri de supratensiune (difuzie, transfer, reacție). R_S — rezistența soluției; C_{sd} — capacitatea stratului dublu; W — impedanța Warburg; 0 — rezistența de reacție de transfer de sarcină; G — impedanța Gerischer.

Mărimile R_r și C_r depind nu numai de $\sqrt{\omega}$, dar și de raportul k/ω. Acest raport poate fi exprimat sub forma :

$$k/\omega = pv_0/c_s^e\omega \qquad \text{(VII.7,22)}$$

Astfel că atunci cînd $\omega \to 0$, relațiile epentru R_r și C_r din ecuația (VII.7,21) devin :

$$R_r = \frac{RT}{z^2F^2}\frac{1}{p\sqrt{Dc_s^ev_0}} \equiv \text{const.} \qquad \text{(VII.7,23)}$$

$$\frac{1}{\omega C_r} = \frac{RT}{z^2F^2}\frac{1}{c_s^e\sqrt{Dk}}\frac{\omega}{2k} \to 0 \qquad \text{(VII.7,24)}$$

Așadar, componenta rezistivă, la frecvențe joase, tinde spre valori constante, iar componenta capacitivă tinde spre zero, în timp ce la frecvențe înalte atît componenta rezistivă cît și componenta capacitivă tind spre zero, astfel că în aceste condiții rămîne numai termenul difuziv.

7.3. *Reacții chimice heterogene determinante de viteză.* Viteza reacțiilor chimice heterogene poate fi reprezentată, ca și viteza reacțiilor omogene, de ecuația (VII.7,9), iar supratensiunea de reacție de relația (VII.7,10).

Pentru o reacție heterogenă de la suprafața electrodului, condiția pentru fluxul staționar este dată de egalitatea între viteza reacției și curent :

$$v = -\frac{\nu i}{zF} \qquad \text{(VII.7,25)}$$

Viteza maximă de formare a speciei electroactive are loc pentru situația că $v = v_0$. Deoarece aceasta corespunde curentului limită de reacție, vom avea :

$$v_0 = -\frac{\nu i_r}{zF} \qquad \text{(VII.7,26)}$$

iar supratensiunea de reacție va fi exprimată de relația :

$$\eta_r = \frac{\nu RT}{rzF}\ln\left(1 - \frac{i}{i_r}\right) \qquad \text{(VII.7,27)}$$

Această ecuație are aceeași formă simplă ca și ecuația pentru supratensiunea de difuzie.

Diferențierea între reacțiile omogene și reacțiile heterogene se poate face numai pe baza dependenței reacției heterogene de starea suprafeței electrodului. Astfel, cantități mici de otrăvuri adsorbite pe suprafața acestuia sau pretratamente diferite ale suprafeței sale vor conduce la variații importante ale curentului limită sau ale supratensiunii de reacție, în cazul reacțiilor heterogene lente. Viteza reacției chimice omogene lente nu va fi modificată în nici un fel de starea suprafeței electrodului, acesta fiind deci criteriul de separare a celor două feluri de reacții chimice la electrod.

7.3.1. *Impedanța de reacție pentru reacții chimice heterogene.* Impedanța de reacție Z pentru reacțiile heterogene, atunci cînd acestea sînt determinante de viteză, are o comportare mai simplă decît în cazul reacțiilor omogene. Pentru reacțiile heterogene nu este necesară luarea în considerare a difuziei în soluția de electrolit. Calculul impedanței de reacție a fost elaborat și pentru reacțiile heterogene tot de către Gerischer[59].

Amplitudinea curentului alternativ trebuie să fie luată atît de mică, încît să existe o relație liniară între i și supratensiunea de reacție.

Pentru a măsura variația supratensiunii de reacție cu timpul, este necesară determinarea variației mărimii $\Delta c = c_s - c_s^e$ funcție de timp. Gerischer a propus o ecuație diferențială pentru $\partial(\Delta c)/\partial t$ de tipul :

$$\frac{\partial(\Delta c)}{\partial t} = \frac{I}{zF}\sin \omega t - k\Delta c \qquad \text{(VII.7,28)}$$

a cărei soluție este de forma :

$$\Delta c = \Delta c_r \sin \omega t - \Delta c_K \cos \omega t \qquad \text{(VII.7,29)}$$

care conține un component rezistiv Δc_r și unul capacitiv Δc_K. Diferențiind această ecuație în raport cu timpul t, se obține :

$$\omega \Delta c_K = \frac{I}{zF} k\Delta c_r \qquad \text{(VII.7,30)}$$

$$\omega \Delta c_r = k\Delta c_K \qquad \text{(VII.7,31)}$$

Amplitudinea componenților ohmici și capacitivi ai variației concentrației de suprafață este dată de expresiile :

$$\Delta c_r = \frac{I}{zF}\frac{k}{k^2 + \omega^2} \qquad \text{(VII.7,32)}$$

$$\Delta c_K = \frac{I}{zF}\frac{\omega}{k^2 + \omega^2} \qquad \text{(VII.7,33)}$$

Cu ajutorul acestor componenți se obține valoarea supratensiunii de reacție pentru componenta rezistivă $\eta_{r\Omega}$ sau capacitivă η_{rK}. Astfel, putem scrie :

$$\eta_r = \eta_{r,\Omega} + \eta_{r,K} = \frac{RT}{z^2F^2}\frac{I}{c_s^e}\frac{k}{k^2+\omega^2}\sin\omega t - \frac{RT}{z^2F^2}\frac{I}{c}\frac{\omega}{k^2+\omega^2}\cos\omega t \qquad \text{(VII.7,34)}$$

Componentele rezistive și capacitive ale impedanței de reacție sînt :

$$R_r = \eta_{r,\Omega}/I \sin\omega t \text{ și } 1/\omega C_r = -\eta_{r,k}/I\cos\omega t \qquad \text{(VII.7,35)}$$

care într-un circuit în serie devin :

$$R_r = \frac{RT}{z^2F^2c_s^e}\frac{k}{k^2+\omega^2} \qquad \text{(VII.7,36)}$$

$$\frac{1}{C_r\omega} = \frac{RT}{z^2F^2c_s^e}\frac{1}{k^2+\omega^2} \qquad \text{(VII.7,37)}$$

Din aceste două ecuații se observă că R_r și $1/\omega C_r$ depind de raportul k/ω și anume, dacă frecvența scade, R_r tinde spre o valoare limită, iar componenta capacitivă devine nesemnificativă la frecvențe foarte joase. Se constată de asemenea că impedanța de reacție este în mare măsură de natură ohmică la frecvențe joase și în mare măsură de natură capacitivă la frecvențe înalte.

Impedanța de reacție Z este exprimată de realația :

$$Z = R_r - \frac{1}{\omega C_r} \qquad \text{(VII.7,38)}$$

Mărimea inversă $1/Z$, care se numește admitanță, este exprimată de relația :

$$\frac{1}{Z} = \frac{z^2F^2c_s^ek}{RT} + \frac{z^2F^2c_s^e}{RT}\omega \qquad \text{(VII.7,39)}$$

Schema electrică echivalentă a ecuației de mai sus constă din capacități și rezistențe în paralel (C_p și R_p) :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_p} + C_p\omega \qquad \text{(VII.7,40)}$$

în care :

$$R_p = RT/z^2F^2c_s^ek \qquad \text{(VII.7,41)}$$

$$C_p = z^2F^2c_s^e/RT \qquad \text{(VII.7,42)}$$

de unde se vede că aceste mărimi nu depind de frecvența curentului alternativ.

Schema electrică echivalentă a procesului electrochimic complex, ce constă din reacția de transfer de sarcină, difuzie și reacții chimice heterogene este prezentată în figura VII.32.

7.4. *Dependența de timp a densității curentului de reacție.* S-a arătat că starea staționară pentru supratensiunea de reacție se atinge în timp și deci distribuția concentrației în electrolit nu are loc instantaneu din momentul aplicării curentului de polarizare. Concentrațiile în stare finală

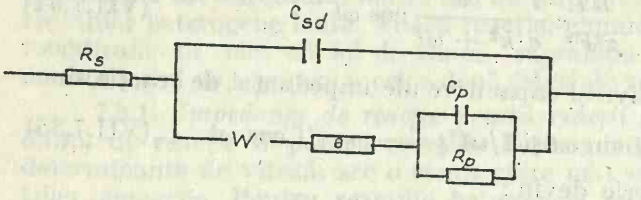


Fig. VII.32. — Schema electrică echivalentă a electrodului cu influența tuturor tipurilor de procese la electrod (difuzie, transfer de sarcină și reacție chimică heterogenă). R_S — rezistența soluției; C_{sd} — capacitatea stratului dublu; θ — impedanța de transfer de sarcină; C_p și R_p în circuit echivalent în paralel pentru reacția chimică eterogenă; W — impedanța Warburg.

se stabilesc asimptotic în timp. În mod corespunzător, în condiții potențiostatice, și curenții vor atinge valoarea staționară asimptotic în timp.

Inițial, tratarea cantitativă a acestei probleme a curenților s-a făcut pentru așa-numiții curenți catalitici, din polarografie. Teoria poate fi aplicată fără modificare electrozilor solizi. Kouteky și Brdicka [60] au tratat această problemă rezolvînd ecuația a doua a lui Fick în forma :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + v \qquad \text{(VII.7,43)}$$

numai pentru reacții de ordinul 1.

Rezolvarea ecuației lui Fick pentru anumite condiții inițiale și limită, introducerea soluției ecuației (concentrația lui x, t) și introducerea în continuare a gradientului de concentrație în ecuația pentru densitatea de curent, conduc la o formulă finală care arată dependența curentului de reacție de timp :

$$i = i_{r\infty}\left[1 - \exp\left(\frac{zF}{RT}\eta_r\right)\right]\left[\operatorname{erf}\left(\sqrt{kt}\right) + \frac{1}{\sqrt{kt\pi}}\exp\left(-kt\right)\right] \qquad \text{(VII.7,44)}$$

în care $i_{r\infty} = -zF\sqrt{D\,c_s^c}v_0$ (curentul limită de reacție).

Pe baza ecuației de mai sus și a ecuației (VII.7,16), curentul staționar i_∞ este exprimat de relația :

$$i_\infty = i_{r\infty}\left[1 - \exp\left(\frac{zF}{RT}\eta_r\right)\right]. \qquad \text{(VII.7,45)}$$

8. INFLUENȚA ADSORBȚIEI PRODUȘILOR INTERMEDIARI ASUPRA CINETICII REACȚIILOR ELECTRODICE

Determinarea mecanismului reacțiilor electrochimice cere examinarea unor aspecte caracteristice ale acestora, pentru a putea defini

[60] J. Kouteky, R. Brdicka, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 12, 337 (1947).

clar mersul detaliat al reacțiilor globale. Aceste caracteristici sînt următoarele :

a) Caracterizarea chimică. Produșii de reacție trebuie să fie cunoscuți și studiați. Numai dacă acești produși sînt bine definiți față de reactanți, se pot folosi randamentele lor coulombiene pentru determinarea mecanismului de reacție. Este necesar ca determinarea chimică să se facă pe domenii precise de potențial de electrod, mai ales în cazul reacțiilor complexe, unde produșii de reacție depind de potențialul de electrod[61].

b) Caracterizarea produșilor intermediari joacă un rol de asemenea important în stabilirea mecanismului reacțiilor electrochimice complexe. Cînd intermediarul este adsorbit , el influențează propria sa formare prin efectul de acoperire a suprafeței electrodului. Aceasta conduce la modificarea constantei de viteză a procesului de formare a intermediarului precum și a altor etape ale reacției globale. Cînd intermediarul este desorbit în soluție, rolul său în mecanismul de reacție depinde de viteza relativă de formare sau de recombinare cu alți intermediari și de ușurința cu care acceptă sau cedează electroni de la sau spre suprafața electrodului. În general, caracterizarea intermediarilor este de cea mai mare importanță, mai ales în legătură cu formarea lor în treapta de reacție principală sau în cea secundară, paralelă cu prima.

c) Caracterizarea treptelor de reacție. În reacțiile complexe trebuie să se ia în considerare întotdeauna rolul etapelor consecutive sau paralele. O problemă foarte importantă în legătură cu etapele consecutive și paralele este aceea a determinării etapei determinante de viteză și schimbarea vitezei funcție de potențialul de electrod.

Examinarea literaturii electrochimice arată, în ceea ce privește stabilirea mecanismului reacțiilor de electrod, două tendințe principale. Prima tendință, care își are originea în studiile polarografice ale mecanismului reacțiilor electrochimice, are în vedere comportarea cinetică sub controlul difuziei, cînd concentrația reactanților este foarte mică și echilibrele de adsorbție sînt neglijabile. În acest caz, adsorbția, ca un factor cinetic primordial, este pur și simplu neglijată.

Altă tendință, care își are originea în lucrările mai vechi ale lui Frumkin [62], Horiuti și Polany[63], care se aplică pe scară ceva mai mare de abia de 20 de ani, recunoaște că etapele cinetice ale unei reacții au în mod obișnuit mici canități de specii chimice adsorbite sau stări tranzitorii de adsorbție. Astfel, deoarece adsorbția este un factor primordial al reacțiilor electrochimice heterogene, trebuie să fie luată în considerare în toate studiile privitoare la stabilirea mecanismului acestor reacții. În continuare vom trata problema influenței adsorbției intermediarilor asupra cineticii reacțiilor electrochimice.

8.1. *Izoterme pentru adsorbția produșilor intermediari.* În procesele de electrod care prin definiție au loc la interfața metal-soluție de electrolit, energia folosită la transferul speciilor electroactive dintr-o fază în zona de interfață sau transferul de pe o fază pe cealaltă fază prin interfață, va influența viteza de reacție (în absența difuziei), deoarece concentrația de suprafață a reactantului depinde de energia standard de adsorbție pe care acesta o are.

---

[61] B. E. Conway, M. T. P. Internat. Rev. Sci., vol. 6 „Electrochemistry", editor J. Bockris, London, 1973, p. 41.

[62] A. N. Frumkin, *Acta Physicochimica USSR*, 7, 474 (1947).

[63] J. Horiuti, M. Polany, *Nature*, 132, 819, 931 (1933).

Pentru exemplificare, să considerăm o reacție anodică ce se desfășoară în două etape :

$$M + X^- \rightleftharpoons MX + e \quad I$$

$$MX + MX \rightarrow 2M + X_2 \quad II$$

în care M sînt locurile libere de pe electrod și X este intermediarul adsorbit format la interfață. Se presupune că viteza de producere a compusului X_2 este controlată de etapa II iar etapa I este rapidă și practic în echilibru. Aceasta este așa-numita condiție a cvasiechilibrului. Ea este valabilă numai atunci cînd curentul de schimb pentru etapa I este mult mai mare decît cel pentru etapa II [64].

Concentrația intermediarului X la interfață depinde de : a) proprietățile electrodului (lucrul de extracție a electronului, reactivitate chimică etc.), b) natura solutului și solventului și concentrația speciilor electroactive în soluție, c) potențialul aplicat la interfață. Efectul combinat al proprietăților celor două faze va determina deci dependența concentrației intermediarilor din interfață de variabilele externe (presiune, temperatură, potențial de electrod), care definesc tipul de izotermă de adsorbție aplicabil sistemului, precum și energia standard de adsorbție (izotermele de adsorbție definesc echilibrul dintre particulele din soluție și cele adsorbite la interfață). În concluzie, se poate afirma că, deoarece izotermele de adsorbție determină concentrațiile locale ale reactanților la interfață, ele influențează cinetica proceselor electrochimice ce se desfășoară cu adsorbția intermediarilor.

Se cunosc mai multe tipuri de izoterme de adsorbție, care au la bază un model fizic idealizat. La studiul sistemelor experimentale particulare se va folosi tipul de izotermă căreia îi corespunde modelul fizic cel mai adecvat sistemului respectiv.

Vom descrie în continuare două izoterme de adsorbție mai des folosite în procesele electrodice.

8.1.1. *Izoterma Langmuir.* Izoterma de adsorbție cea mai des folosită este aceea a lui Langmuir [65]. Condițiile principale în care se aplică acest tip de izotermă sînt următoarele : a) se consideră că adsorbția are loc pe locuri fixe, adică adsorbatul este imobil ; b) inexistența interacțiilor laterale dintre speciile adsorbite sau a eterogenității pe suprafața substratului ; c) existența echilibrului între interfață și volumul fazei pentru o adsorbție de pînă la un monostrat.

Pentru a deduce expresia izotermei Langmuir, considerăm că dacă U este bariera de energie pentru difuzia sau mobilitatea de suprafață, adsorbția pe zone fixe are loc atunci cînd $kT \ll U$. Echilibrul de adsorbție va fi definit prin egalitatea potențialelor chimice ale adsorbatului în interfață și în volumul fazei p. Potențialul chimic în faza p este dat de expresia :

$$\mu_p = \mu_p^0 + RT \ln a_p \qquad \text{(VII.8,1)}$$

în care a_p este activitatea în volumul fazei p.

Potențialul chimic la interfață se obține pornind de la funcția de partiție pentru stratul adsorbit [66].

În absența oricărui efect al suprafeței asupra funcțiilor de partiție a moleculelor adsorbite, funcția de partiție pentru particulele pe o suprafață cu locuri identice este configurațională și determinată de numărul

[64] E. Gileadi, B. E. Conway, „Modern Aspects of Electrochemistry", vol. 3, 1964, p. 347.
[65] I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 40, 1361 (1918).
[66] P. Delahay, „Double Layer and Electrode Kinetics", Interscience, N. Y., 1965.

de căi prin care se plasează N particule pe n locuri, adică :

$$\frac{N}{n} = \theta \qquad \text{(VII.8,2)}$$

Mărimea θ se numește grad de acoperire, care are valoarea egală cu unitatea atunci cînd $N = n$ și este mai mică decît unitatea, sau cel mult egală cu unitatea atunci cînd $N \neq n$.

Există n căi pentru a plasa prima din cele N particule și $(n-1)$ căi pentru cea de-a doua și așa mai departe. Pentru N molecule vor exista :

$n(n-1)(n-3)\ldots[(n-(N-1)]$ căi sau $\frac{n!}{(n-N)!}$ configurații.

Dintre acestea, N! nu se pot distinge, deoarece, spre exemplu, moleculele A și B pe locurile n_1 și n_2 sînt configurațional identice cu moleculele B și A pe locurile n_1 și n_2, dacă A și B sînt specii identice.

Deci, funcția de partiție este :

$$Q_n = \frac{n!}{(n-N)!N!} \qquad \text{(VII.8,3)}$$

iar funcția de partiție totală pentru cele N particule cu energie ce se referă la particulele în volumul fazei va fi :

$$Q_{n\,\text{total}} = \frac{n!}{(n-N)!N!} Q_i^N \exp\left[-\frac{NU}{kT}\right] \qquad \text{(VII.8,4)}$$

unde NU este energia totală de adsorbție care va fi o mărime negativă; Q_i^N este funcția de partiție internă. Energia liberă Helmholtz A_s pentru stratul de suprafață va fi în aceste condiții :

$$A_s = -kT \ln Q_{n\,\text{total}} \qquad \text{(VII.8,5)}$$

și poate fi obținută ținînd seama de aproximarea de tip Stirling :

$$\ln X! = \left(X + \frac{1}{2}\right) \ln X - X \quad \text{sau cu } X \gg 1,\ \ln X! = \ln X - X$$

Astfel :

$$A_s = -kT\left[n \ln \frac{n}{n-N} - N \ln \frac{N}{n-N} + N \ln Q_i - \frac{NU}{kT}\right] \qquad \text{(VII.8,6)}$$

Luînd potențialul chimic μ_s ca fiind egal cu $(\partial A_s/\partial N)$, atunci :

$$\mu_s = -kT \ln \frac{n-N}{N} - kT \ln Q_i + U \qquad \text{(VII.8,7)}$$

Divizînd prin n mărimile $n-N$ și N din ecuația (VII.8,7), pentru a obține pe θ, și introducînd în ecuația potențialului chimic μ_p, vom avea :

$$\Delta G_0^0 = kT \ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\frac{1}{a_p}\right) = \mu_p^0 - U + kT \ln Q_i \qquad \text{(VII.8,8)}$$

sau

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \left[\exp \frac{\Delta G_0^0}{kT}\right] a_p = l a_p \qquad \text{(VII.8,9)}$$

unde $l = \exp(\Delta G_0^0/kT)$, ΔG_0^0 avînd semnificația unei energii libere standard de adsorbție. Formula (VII.8,9) este o formă a izotermei de adsorbție Langmuir.

Cînd se ia în considerare un echilibru electrochimic, cum este cel descris de etapa I, activitatea și potențialul chimic al speciilor din inter-

față sînt dependente de diferența de potențial metal-soluție. Această dependență poate fi exprimată de relația :

$$l \cong \exp\left(\frac{\varphi F}{RT}\right) \qquad \text{(VII.8,10)}$$

Combinînd (VII.8,9) cu (VII.8,10), se obține :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = a_p \exp\left(\frac{\varphi F}{RT}\right) \qquad \text{(VII.8,11)}$$

Izoterma Langmuir este valabilă numai atunci cînd energia liberă standard este independentă de acoperire. Aceasta înseamnă că suprafața electrodului trebuie să fie perfect omogenă, iar efectele interacțiilor laterale precum și ale eterogenităților induse să fie complet neglijabile.

Deducerea statistică a izotermei arată, în principiu, o severă limitare a aplicabilității sale la cele mai multe procese heterogene și deci și a celor de electrod, dar cu toate aceste limitări, ea este larg răspîndită în tratările cinetice ale reacțiilor de electrod.

8.1.2. *Izoterma Temkin.* În mod obișnuit, pe suprafețele electrozilor au loc interacții sau există eterogenități. Primele pot fi luate în considerare introducînd o energie de interacție dependentă de acoperire în funcție de partiția configurațională, iar ultimele pot fi luate în considerare cel mai bine într-un mod descris de Temkin [67]. Presupunerea fundamentală a lui Temkin este că din cauza eterogenităților suprafeței, pot apărea energii de adsorbție variabile, astfel că suprafața poate fi privită ca fiind constituită din zone independente, iar pe fiecare zonă izotermele Langmuir se mențin independente cu o căldură de adsorbție locală caracteristică, depinzînd de distribuția zonelor și descrescînd liniar cu acoperirea. Tratarea matematică a lui Temkin este destul de complicată, dar în cele ce urmează se vor descrie numai punctele principale ale teoriei.

Energia liberă de adsorbție se presupune că descrește prin mici decremente egale pe zonele ce se acoperă succesiv, odată cu creșterea acoperirii. În această situație, variația energiei libere standard de adsorbție funcție de acoperire este exprimată de relația :

$$\Delta G_\theta^0 = \Delta G_0^0 - fRT\theta \qquad \text{(VII.8,12)}$$

unde ΔG_θ^0 și ΔG_0^0 sînt energiile libere standard de adsorbție la $\theta = \theta$ și θ de mărime finită, iar starea standard aleasă pentr u $\theta = 0$ este suprafața metalică pură. Cu aceasta și cu alte presupuneri, Temkin a obținut următoarea izotermă pentru θ ca o funcție de presiunea P :

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + l_0 P}{1 + l_0 P \exp\left[-f\right]} \qquad \text{(VII.8,13)}$$

unde l_0 este valoarea constantei Langmuir (ecuația (VII.8,11)) pentru prima zonă de micrcadsorbție acoperită ($\theta = 0$), iar f este un factor definit de ecuația (VII.8,12) sau, diferențial, de ecuația :

$$f = \frac{1}{RT} \frac{\mathrm{d}(\Delta G_\theta^0)}{\mathrm{d}\theta} \qquad \text{(VII.8,14)}$$

[67] M. I. Temkin, *Zhur. fiz. Khim.*, 15, 296 (1941).

Factorul f este astfel, un parametru de energie liberă, deși în mod obișnuit, el este căldura de adsorbție care se consideră că scade liniar cu acoperirea cînd $0{,}1 < \theta > 0{,}9$.

În continuare, Temkin a argumentat că dacă parametrul f ar fi suficient de mare, ar exista un domeniu intermediar al valorilor lui P unde $l_0P \gg 1$ și în plus $l_0P\exp(-f) \ll 1$, astfel că ecuația (VII.8,13) ar putea, la limită, să capete forma simplificată :

$$\theta = \frac{1}{f}\ln l_0P \qquad \text{(VII.8,15)}$$

din care se vede că θ depinde logaritmic de P la acoperiri intermediare. Izoterma de adsorbție Langmuir, scrisă logaritmic în P pentru comparare, se va putea scrie :

$$\ln\theta - \ln(1-\theta) = \ln l_0P \qquad \text{(VII.8,16)}$$

Comparînd ecuațiile celor două izoterme se observă că θ variază mult mai încet cu creșterea lui P în izoterma Temkin decît în izoterma Langmuir și cu atît mai încet cu cît f este mai mare. Fizic, această situație se explică prin aceea că odată cu creșterea acoperirii, o creștere a adsorbției peste o anumită valoare a gradului de acoperire devine energetic mai dificilă, deoarece ΔG_0^0 descrește. O analiză a datelor privind adsorbția a arătat că la acoperiri mici ($\theta < 0{,}1$) și la acoperiri mari ($\theta > 0{,}9$) izotermele Langmuir tind să se apropie spre limită. Cu alte cuvinte, izoterma Langmuir se aplică pentru acoperiri foarte mici de pînă la $\theta < 0{,}1$ sau foarte mari $\theta > 0{,}9$, iar izoterma Temkin pentru acoperiri intermediare $0{,}1 < \theta < 0{,}9$.

În afara acestor două izoterme de adsorbție, în electrochimie se mai folosesc accidental și alte tipuri. Dintre acestea menționăm izoterma Frumkin, care este o îmbinare a izotermei Langmuir cu izoterma Temkin, apoi izotermele Volmer, Flory-Huggins a virialelor etc.

8.2. *Ecuațiile cinetice funcție de izoterma Langmuir.* Cel mai mare avantaj al izotermei Langmuir este acela că fiind bazată pe un model clar și simplu poate fi utilizată foarte ușor la stabilirea vitezei de reacție în cazul echilibrului de adsorbție. Astfel, dacă se ia în considerare sistemul de reacție I—II, ecuațiile pentru viteza reacției I într-un sens și în sens invers $\underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$ sînt următoarele :

$$v_1 = \frac{kT}{h}\,0\exp[-\Delta\vec{G}_1^{0\#}/RT]\exp[(1-\alpha_1)F\varphi/RT] \qquad \text{(VII.8,17)}$$

$$v_{-1} = \frac{kT}{h}\,c_x(1-\theta)\exp[-\Delta\overleftarrow{G}_1^{0\#}/RT]\exp[-\alpha_1F\varphi/RT] \qquad \text{(VII.8,18)}$$

iar ecuațiile corespunzătoare pentru reacția II vor fi :

$$v_2 = \frac{kT}{h}\,0^2\exp[-\Delta\vec{G}_2^{0\#}/RT] \qquad \text{(VII.8,19)}$$

$$v_{-2} = \frac{kT}{h}P_{x^2}(1-\theta)\exp[-\Delta\overleftarrow{G}_2^{0\#}/RT] \qquad \text{(VII.8,20)}$$

În aceste ecuații ΔG_1^{0*} reprezintă energia liberă de activare pentru treapta I, cînd $\varphi=0$. La potențialul de echilibru vom avea pentru reacția I: $v_1 = v_{-1}$, astfel că valoarea curentului de schimb va fi:

$$i_0 = F\frac{kT}{h}c_x^{(1-\alpha)}\theta_e^{\alpha}(1-\theta_e)^{(1-\alpha)}\exp\left[-\frac{(1-\alpha)\Delta\bar{G}_1^{0*}+\alpha\Delta G_1^{0*}}{RT}\right] \quad \text{(VII.8,21)}$$

în care θ_e este valoarea de echilibru a lui θ la potențialul reversibil al electrodului.

Pentru reacțiile luate în considerare, toate treptele sînt dependente de acoperire. Treapta II, care este o reacție chimică, este numai indirect dependentă de potențial și anume prin relația care arată dependența dintre potențial și acoperirea cu produs intermediar.

8.3. *Ecuațiile cinetice funcție de izoterma Temkin.* Ecuațiile cinetice valabile pentru reacțiile electrochimice în care intervin acoperirile intermediare ($0{,}1 < \theta < 0{,}9$) se obțin pornind de la izotermele de tip Temkin. Aceste relații au fost obținute prima oară de către Temkin [67] și Frumkin și colaboratorii [68,69]. Thomas [70] a aplicat această izotermă pentru reacția de degajare a hidrogenului, iar Conway pentru reacția de degajare a oxigenului [71] și pentru oxidarea oxidului de nichel [72].

Reprezentarea lui Temkin se bazează pe corelarea (observată experimental) între logaritmul constantei de viteză și logaritmul constantei de echilibru, în variatele serii ale reacțiilor analoage.

Ecuațiile de viteză pentru stadiile I și II ale reacției studiate mai înainte vor fi scrise într-o formă aplicabilă la valori intermediare ale gradului de acoperire, pentru cazul în care energia de activare standard ΔG_θ^{0*}, exprimată pentru o acoperire dată θ, este de asemenea dependentă de potențial.

Pentru stadiul de descărcare a unui ion simplu, ecuațiile de viteză sînt:

$$v_{-1} = k_{-1}(1-\theta)c_x\exp\left[\frac{\alpha F\eta_t}{RT}\right]\exp\left[-\alpha f\theta\right] \quad \text{(VII.8,22)}$$

$$v_1 = k_1\theta\exp\left[-\frac{(1-\alpha)F\eta_t}{RT}\right]\exp[(1-\alpha)f\theta] \quad \text{(VII.8,23)}$$

în care $k_1 = kT/h\exp(-\Delta\bar{G}^{0*}/RT)$, iar $k_{-1} = kT/h\exp(-\Delta\bar{G}^{0*}/RT)$.

Aceste ecuații pot fi scrise într-o formă simplificată, pentru valori intermediare ale acoperirii cu intermediarul X:

$$v = k'c_x\exp\left[\frac{\alpha F\eta_t}{RT}\right]\exp[-\alpha f\theta] \quad \text{(VII.8,24)}$$

$$v_- = k'_-\exp\left[-\frac{(1-\alpha)F\eta_t}{RT}\right]\exp[(1-\alpha)f\theta] \quad \text{(VII.8,25)}$$

---

[68] A. N. Frumkin, Aladjolova, *Acta physicochimica USSR*, **19**, 1 (1944).
[69] A. N. Frumkin, P. Dolin, B. V. Ershler, *Acta physicochimica USSR*, **13**, 779 (1944).
[70] J. A. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1063 (1961).
[71] B. E. Conway, E. Gileadi, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 493 (1962).
[72] B. E. Conway, P. L. Bourgault, *Can. J. Chem.*, **40**, 1690 (1962).

deoarece, concentrația θ a intermediarului X afectează vitezele acestor reacții mai ales prin termenul exponențial în θ, iar termenul preexponențial în θ este neglijabil dacă f este apreciabil.

Dacă reacția care urmează reacției I este determinantă de viteză, aceasta din urmă poate fi considerată ca fiind la echilibru și deci, din ecuațiile (VII.8,24) și (VII.8,25), atunci cînd $c_{x^-} = 1$ și $k/k' = K$(constanta de echilibru), se obține relația :

$$f\theta = \frac{\eta_t F}{RT} + \ln K \qquad \text{(VII.8,26)}$$

Reacția II este stadiul final al desorbției. Dacă se presupune că aceasta dă naștere unui produs gazos, este necesar să se considere chemisorbția disociativă. În acest caz, mai întîi, se consideră procesul adsorbției : molecula X_2 (care poate fi H_2, O_2 etc.) se apropie de suprafață și este adsorbită fără disociere. Acest proces nu necesită energie de activare. Moleculele adsorbite fizic se disociază pe suprafață și astfel devin chemisorbite.

Depinzînd de modul cum se întretaie curbele de energie potențială pentru reacțiile $X_2 \rightarrow MX_2$ și $2X \rightarrow 2MX$, deasupra sau sub linia de zero a energiei, poate fi luată în considerare o adsorbție activată sau neactivată. Dacă adsorbția este neactivată, variația $\Delta G_\theta^{0\#}$ pentru un increment dat al lui θ va fi egală cu variația în $\Delta G_\theta^{0\#}$ pentru $\alpha=1$, adică $\Delta G_\theta^{0\#} = 2\,FRT\theta$, iar pentru cazul adsorbției activate vom avea pentru α o valoare aproape de 0,5, adică $\Delta G_\theta^{0\#} = 2\alpha FRT\theta$.

Deci, ecuația de viteză pentru reacția II poate fi scrisă sub forma :

$$v_2 = k\theta^2 \exp(2f\theta) = k_2 \exp(2f\theta) \qquad \text{(VII.8,27)}$$

în cazul adsorbției neactivate, și :

$$v_2 = k'\theta^2 \exp(2\alpha f\theta) = k' \exp(2\alpha f\theta) \qquad \text{(VII.8,28)}$$

în cazul adsorbției activate, cînd $\alpha = 0{,}5$.

Substituind pe $f\theta$ din ecuația (VII.8,26), obținem :

$$v_2 = k \exp\left[\frac{2F\eta_t}{RT}\right] \qquad \text{(VII.8,29)}$$

pentru adsorbție neactivată, și :

$$v_2 = k' \exp\left[\frac{2\alpha F\eta_t}{RT}\right] \qquad \text{(VII.8,30)}$$

pentru adsorbție activată.

De aici se vede că dependența de supratensiune a concentrației intermediarilor determină direct dependența vitezei reacției generale de potențial. Deoarece curenții măsurați sînt proporționali cu vitezele, pantele Tafel pentru reacțiile (VII.8,29) și (VII.8,30) sînt $RT/2F$ și respectiv $RT/2\alpha F$.

8.4. *Pseudocapacitatea de adsorbție.* Acest fenomen a fost urmărit de diferiți cercetători [73–76]. Pseudocapacitatea de adsorbție (C_{ps}) se definește ca fiind capacitatea diferențială cauzată de variația gradului de acoperire, în raport cu potențialul, a unui intermediar electroactiv format, de preferință, într-un proces de transfer de sarcină rapid, care precede etapa determinantă de viteză.

Pseudocapacitatea se obține în timpul scurt de variere a potențialului la electrod, în timpul cuplării sau decuplării curentului.

Ținînd seama de faptul că prin capacitate diferențială se înțelege viteza de variație a sarcinii cu potențialul și de faptul că sarcina depinde de acoperire, așa cum arată ecuația : $\sigma = \sigma_0\theta$ (unde σ_0 este sarcina la acoperire totală $\theta = 1$), se poate scrie pentru pseudocapacitate relația :

$$C_{ps} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_{c,T,p} = \sigma_0 \left(\frac{\partial \theta}{\partial \varphi}\right)_{c,T,p} \qquad \text{(VII.8,31)}$$

Pseudocapacitatea este o mărime cu totul diferită de capacitatea diferențială a stratului dublu existentă la electrozii ideal polarizabili. Într-adevăr, pseudocapacitatea este caracteristică pentru electrozii la care are loc un proces de transfer de sarcină ce precede treapta determinantă de viteză. În aceste condiții, treapta de transfer de sarcină poate fi considerată ca o reacție rapidă.

Figura VII.33 reprezintă circuitul echivalent pentru o reacție electrodică în care există pseudocapacitate. În această figură R_1 și R_2 sînt rezistențele echivalente ale treptelor de reacție (1) și (2) :

$$R_1) \qquad MAX^- \rightleftharpoons MX + e \qquad (1)$$

$$R_2) \qquad 2MX \rightarrow 2M + X_2 \qquad (2)$$

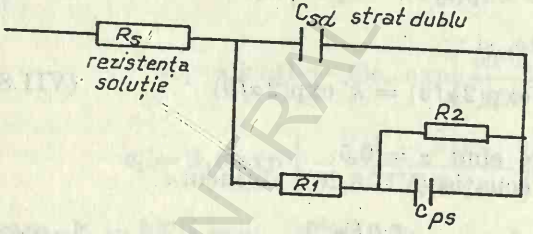


Fig. VII.33. — Schema electrică echivalentă a electrodului pentru cazul adsorbției cu pseudocapacitate. R_S — rezistența soluției; C_{sd} — capacitatea stratului dublu; R_1 și R_2 — rezistențe echivalente pentru treptele de reacție 1 și 2 (vezi text); C_{ps} — pseudocapacitate.

unde MX este intermediarul adsorbit a cărui reacție este determinantă de viteză.

Deoarece treapta (2) este determinantă de viteză, $R_2 \gg R_1$.

Pseudocapacitatea a fost studiată prima oară de către Dolin și Ershler [77], pentru reacția de degajare a hidrogenului pe electrod de platină. Ei au urmărit variația capacității cu potențialul prin metoda în curent alternativ și au găsit o valoare de 2000 $\mu F \cdot cm^{-2}$ la o frecvență de cîteva sute de cicluri pe secundă, care scade la 20 $\mu F \cdot cm^{-2}$ cînd frecvența este foarte mare.

---

[73] B. E. Conway, R. G. Barradas, *Electrochim. Acta*, 5, 319 (1961).
[74] B. E. Conway, E. Gileadi, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 2493 (1962).
[75] S. Srinivasan, E. Gileadi, *Electrochim. Acta*, 11, 321 (1966).
[76] M. Hale, R. Greff, *Electrochim. Acta*, 12, 1409 (1967).
[77] P. Dolin, B. V. Ershler, *Acta physicochimica USSR*, 13, 747 (1940).

S-a constatat că pseudocapacitatea depinde de tipul de izotermă de adsorbție aleasă pentru specii ce se adsorb. Astfel, ecuația pseudocapacității în condițiile izotermei Langmuir are forma :

$$\frac{\sigma_0}{C_{ps}} = \frac{d\varphi}{d\theta} = \frac{RT}{F} \frac{d \ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)}{d\theta} = \frac{RT}{F} \frac{1}{\theta(1-\theta)} \quad \text{(VII.8,32)}$$

sau

$$C_{ps} = \frac{\sigma_0 F}{RT} \theta(1-\theta) \quad \text{(VII.8,33)}$$

Această ecuație arată că pseudocapacitatea are o valoare maximă cînd $\theta = 1/2$. Pentru acest caz pseudocapacitatea are valoarea :

$$C_{ps} = \frac{\sigma_0 F}{4RT} \quad \text{(VII.8,34)}$$

iar variația lui C_{ps} cu θ este simetrică față de $\theta = 1/2$.

Pentru adsorbția hidrogenului pe 10^{15} poziții/cm^2, $C_{ps} = 1{,}6 \cdot 10^3 \mu F \cdot cm^{-2}$, valoare foarte apropiată de aceea găsită experimental de către Dolin și Ershler.

Relația pseudocapacității C_{ps} față de potențialul φ este reprezentată în figura VII.34.

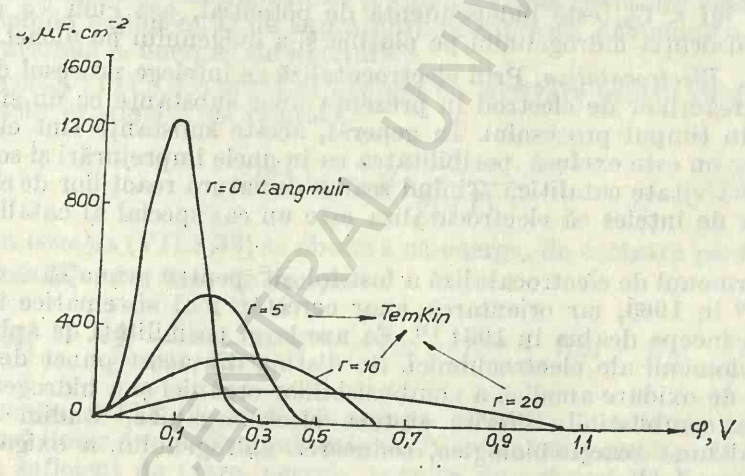


Fig. VII.34. — Dependența pseudocapacității de potențialul de electrod și tipul de izotermă corespunzătoare (vezi și textul).

Cazul adsorbției intermediarilor după izoterma de tip Temkin a fost studiat de Conway și Gileadi [64,74] în acord cu care :

$$\frac{\sigma_0}{C_{ps}} = \frac{d\varphi}{d\theta} = \frac{RT}{F} \frac{d \ln \frac{\theta}{1-\theta}}{d\theta} + \frac{r}{F} \quad \text{(VII.8,35)}$$

în care r este un parametru energetic legat de condiția de eterogenitate a suprafeței de adsorbție.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Comparînd ecuația (VII.8,33) cu ecuația (VII.8,35), se observă că este posibil să se scrie după împărțirea cu σ_0:

$$\frac{1}{C_{ps}} = \frac{1}{C_L} + \frac{1}{C_T} \qquad \text{(VII.8,36)}$$

Astfel, pseudocapacitatea poate fi considerată ca o combinație în serie a două capacități, una caracteristică izotermei Langmuir (C_L) și alta caracteristică izotermei Temkin (C_T), care depinde de parametrul r.

Pentru a obține curba $C_{ps} - \varphi$, se procedează indirect. Astfel, pornind de la dependența C_{ps} funcție de θ și φ funcție de θ, se poate obține grafic dependența $C_{ps} - \varphi$.

Cazul $r = 0$ reprezintă adsorbția în condițiile izotermei Langmuir, iar cazul $r \neq 0$ reprezintă adsorbția în condițiile izotermei Temkin. Se observă că maximul de capacitate C_M este relativ mai mic pentru orice valoare a lui r:

$$C_M = \frac{\sigma_0 F}{4\,RT + r} \qquad \text{(VII.8,37)}$$

Se observă, de asemenea, că în cazul că r este diferit de zero, dependența C_{ps}, funcție de potențial, acoperă un domeniu de potențial mai larg în cazul adsorbției Temkin decît în cazul adsorbției Langmuir. La valori mari ale lui r, C_{ps} este independentă de potențial, așa cum s-a dovedit pentru adsorbția hidrogenului pe platină și a oxigenului pe nichel.

8.5. *Electrocataliza.* Prin electrocataliză se înțelege procesul de accelerare a reacțiilor de electrod în prezența unor substanțe ce nu sînt consumate în timpul procesului. În general, aceste substanțe sînt electrozii înșiși, dar nu este exclusă posibilitatea ca în unele împrejurări și solventul să aibă activitate catalitică. Ținînd seama de natura reacțiilor de electrod, este ușor de înțeles că electrocataliza este un caz special al catalizei eterogene.

Termenul de electrocataliză a fost folosit pentru prima oară de către Grubb [78] în 1963, iar orientarea unor cercetări mai sistematice în acest domeniu începe deabia în 1964 [79]. Ea are largi posibilități de aplicare în diferite domenii ale electrochimiei. Se disting din acest punct de vedere reacțiile de oxidare anodică a combustibililor organici și a hidrogenului în pilele cu combustibil, diferite sinteze electroorganice, studiul electrochimic al unor reacții biologice, reducerea hidrogenului, a oxigenului și halogenilor și altele.

8.5.1. *Caracteristicile electrocatalizei.* Electrocataliza, ca un caz special al catalizei eterogene, se deosebește fundamental de aceasta prin aceea că unul sau mai multe stadii intermediare ale reacției catalitice globale sînt stadii tipice de transfer de sarcină.

Deoarece în electrocataliză reacția globală cuprinde și stadii de transfer de sarcină, viteza reacției electrocatalitice depinde de potențialul de electrod, spre deosebire de celelalte reacții catalitice eterogene, care depind numai de energia termică de activare (E^{0*}), așa cum este exprimat de ecu-

---

[78] W. T. Grubb, *Nature*, **198**, 883 (1963).
[79] J. O'M Bockris, H. Wroblova, *J. Electroanalyt. Chem.*, **7**, 428 (1964).

ația lui Arrhenius :

$$v = k \exp\left(-\frac{E^{0\#}}{RT}\right) \qquad \text{(VII.8,38)}$$

În mod corespunzător, în electrocataliză viteza de reacție, care este sinonimă cu densitatea de curent ($i = nFv$), poate fi exprimată tot de o ecuație de tip Arrhenius, dar care conține și un termen energetic exprimat de potențialul de electrod φ, așa cum se observă în relația :

$$i = k_1 c \exp\left[-\frac{E^{0\#}}{RT}\right] \exp\left[\frac{B\varphi}{RT}\right] \qquad \text{(VII.8,39)}$$

Deoarece potențialul φ poate fi exprimat de relația între potențialul de echilibru φ_e și supratensiunea de transfer de sarcină η_t și anume :

$$\varphi = \varphi_e + \eta_t$$

ecuația (VII.8,39) se poate scrie sub forma :

$$i = k_1 c \exp\left[-\frac{E^{0\#}}{RT}\right] \exp\left[\frac{B\varphi_e}{RT}\right] \exp\left[\frac{B\eta_t}{RT}\right] \qquad \text{(VII.8,40)}$$

Ecuațiile (VII.8,38) și (VII.8,40) arată diferența esențială între cataliza eterogenă și electrocataliză și anume, viteza reacțiilor electrocatalitice depinde exponențial de supratensiune, aceasta devenind o componentă variabilă a energiei de activare.

Ecuația (VII.8,38) arată că energia de activare pentru cataliza eterogenă este exprimată de relația :

$$E^{0\#} = -R \frac{\partial \ln v}{\partial (1/T)} \qquad \text{(VII.8,41)}$$

Din ecuația (VII.8,38) se observă că energia de activare pentru electrocataliză $E_\eta^\#$ este dată de relația :

$$E_\eta^\# = -R \frac{\partial \ln i}{\partial (1/T)} = E^{0\#} - B\varphi = E^{0\#} - B\varphi_e - B\eta_t \qquad \text{(VII.8,42)}$$

Ecuația (VII.8,42) arată că energia termică de activare a reacției este redusă liniar de către supratensiune. Teoretic este posibil ca la o supratensiune suficient de mare, energia termică de activare să fie redusă la zero. De aici se observă că electrocataliza are un mare avantaj și anume, acela că energia de activare și, în consecință, viteza de reacție pot fi controlate prin potențialul aplicat la electrozi. Astfel este posibil a varia viteza reacției cu mai multe ordine de mărime (în unele cazuri de 10^{14} ori), numai prin simpla aplicare a unei valori de potențial la electrozi. În comparație cu posibilitățile reacțiilor chimice, această posibilitate electrochimică oferă un domeniu mult mai larg al variației și controlului vitezelor reacțiilor catalitice. De exemplu, în cazul unei reacții caracterizată printr-o energie de activare de 10 kcal/mol, pentru a crește viteza de reacție numai de 10^5 ori, este necesar a ridica temperatura de la 25°C la 1000°C, fapt ce se realizează practic mult mai greu decît aplicarea unui potențial la electrozi.

8.5.2. *Factorii care afectează electrocataliza.* Principalii factori de care depinde cataliza electrochimică sînt următorii.

a) Natura electrocatalizatorului. Ca și în cazul catalizei eterogene, electrocataliza depinde în mare măsură de natura catalizatorului. Cei mai importanți electrocatalizatori sînt: metalele și aliajele caracterizate de legătura metalică, combinațiile intermetalice în care legătura chimică este predominant covalentă, semiconductorii care au legătura ionică și covalentă. Dintre metale și aliaje, cei mai buni catalizatori sînt cei din grupa metalelor tranziționale; dintre combinațiile intermetalice semiconductoare se remarcă HgFe, AlSb, ZnSb, $AgTlFe_2$ etc.; dintre semiconductori oxizii (ZnO, NiO etc.), bronzurile (oxizi complecși de wolfram și sodiu), apoi: sulfurile, siliciurile, carburile, borurile, carbonul sau semiconductorii organici de tip chelatic (ftalocianina, tetrafenilporfina etc.).

b) Factorii geometrici ai catalizatorilor, care pot juca un rol semnificativ în electroliză, sînt: structura cristalină, dimensiunea rețelei cristaline, mărimea cristalelor, prezența defectelor cristaline — defecte de punct (vacanțe și interstiții), defecte de suprafață (muchii cu trepte și colțuri), defecte de linie (dislocații). Factorii geometrici intervin mai ales în procesele de adsorbție și desorbție ale reactanților și produșilor. Astfel, energia de adsorbție depinde de distanțele internucleare din cristal, de pozițiile interstițiale etc.

c) Factorii electronici influențează de asemenea energiile de adsorbție ale reactanților, intermediarilor și produșilor de reacție. Cei mai buni electrocatalizatori sînt metalele tranziționale. Printre factorii electronici esențiali ai acestor metale sînt lucrul de extracție a electronilor și procentajul de caracter de bandă *d* sau vacanță *d* a metalului. Astfel, un procent mic de caracter de bandă *d*, adică atunci cînd în banda *d* a metalului respectiv există orbitale libere, acestea interacționează puternic cu speciile donoare de electroni. De exemplu, Damjanovic și Brusic [80], studiind procesul de reducere a oxigenului pe electrozi de Pt, Pb și aliaje de Pt, Au și Pd-Au, au constatat că stadiul lent este reacția de transfer de tipul:

$$M + O_2 + H^+ + e \rightarrow M{-}{-}O_2H$$

iar această reacție decurge cu atît mai încet, cu cît fracția de Au din aliaj este mai crescută. Această comportare se explică prin aceea că aurul și deci, aliajele bogate în aur au un procentaj mare de caracter de bandă *d*. Corelații similare au fost găsite și pentru reacția de oxidare a hidrogenului [81].

d) Căldura de sublimare poate afecta mecanismul unor reacții electrochimice, deoarece există o corelare a căldurilor de sublimare cu legăturile de adsorbție dintre intermediar și catalizator. Așa de exemplu, căldurile de sublimare ale Pt și Ir sînt mai mari decît cele ale Au și Pd. În consecință, și legăturile metal-metal sînt mai puternice la primele metale. De aceea, se poate deduce că și legătura de adsorbție intermediar-metal este mai puternică în cazul platinei decît al aurului, dacă se ține seama

---

[80] A. Damjanovic, V. Brusic, *Electrochim. Acta*, 12, 1171 (1967).

[81] J. O'M Bockris, A. Damjanovic, R. Mannan, *J. Electroanal. Interfacial Electrochem.*, 18, 349 (1968).

de ecuația lui Pauling pentru tăria legăturii între două substanțe : (metal(M) și intermediar (A) :

$$D_{MA} = \frac{1}{2}(D_{M-M} + D_{A-A}) + [X_M - X_A]^2 \times 23{,}06$$

în care D_{M-M} și D_{A-A} sînt căldurile de disociere ale legăturilor lui M și respectiv A, iar X este electronegativitatea. Astfel, pe Au și Pd substanțele adsorbite se desorb rapid, iar pe Pt speciile adsorbite sînt reținute timp mai îndelungat. Astfel, speciile adsorbite pe platină vor reacționa în continuare în mod diferit decît cele pe aur sau paladiu.

e) Activitatea catalizatorului. Prin reacții laterale, catalizatorul poate forma pe suprafața sa un strat de compuși (oxizi etc.) care poate anihila activitatea sa catalitică.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Partea a III-a

PROCESE ELECTROCHIMICE SPECIALE

Capitolul VIII

ELECTROZI DE GAZ

Electrozii de gaz sînt constituiți din materiale metalice sau semiconductoare inerte, la care au loc fie reacții de echilibru, fie reacții de reducere a ionilor, sau de oxidare a unui gaz. Cei mai cunoscuți și utilizați electrozi din această categorie sînt : electrodul de hidrogen, electrodul de oxigen și electrodul de halogen.

1. ELECTRODUL DE HIDROGEN

Este caracterizat printr-o reacție de echilibru de tipul :

$$H_{2(\text{soluție apoasă})} \rightleftharpoons 2H_{(\text{adsorbit pe metal})} \rightleftharpoons 2H^{+}_{(\text{soluție apcasă})} + 2e$$

din care se observă că echilibrul nu depinde numai de transferul electronic ci și de natura suprafeței electrodului. Pentru electrodul de hidrogen se va trata atît reacția de descărcare a H^+ cît și reacția de oxidare a hidrogenului.

1.1. *Reacția de descărcare a hidrogenului.* Reacția de descărcare a ionului de hidrogen pe un electrod inert într-o soluție de electrolit acid sau bazic, poate fi inițiată numai dacă se aplică un potențial suficient de negativ față de potențialul său de echilibru. Cu alte cuvinte, descărcarea hidrogenului necesită o supratensiune a cărei valoare depinde de natura metalului, de condițiile de mediu și alți factori ce nu pot fi ușor controlați.

Descărcarea ionului și în mod implicit degajarea gazului, este asociată trecerii unui curent de electroliză prin celulă. Procesul de descărcare a ionului de hidrogen este cunoscut în literatura electrochimică sub denumirea de reacție de degajare sau de evoluție a hidrogenului.

Procesul de descărcare a ionilor de hidrogen are o importanță deosebită deoarece, pe de o parte, mecanismul său este un model pentru interpretarea proceselor de electrod, iar pe de altă parte, hidrogenul are largi utilizări practice fiind un gaz energetic de prim ordin.

Reacția catodică generală a degajării hidrogenului este exprimată de relația

$$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O \qquad \text{(VIII.1,1)}$$

Practic însă această reacție se desfășoară în stadii consecutive după cum urmează :

I) Transportul protonului hidratat H_3O^+ la interfață.

II) Descărcarea ionului H_3O^+ care poate avea loc în două feluri:

a) Descărcarea H_3O^+ pe suprafața metalică și formarea de hidrogen atomic adsorbit, proces ce poartă numele de reacția Volmer—Erdey-Gruz:

$$H_3O^+ + Me + e \rightarrow MeH + H_2O \qquad (VIII.1,2)$$

b) Descărcarea H_3O^+ în prezența atomilor H la suprafața metalică și formarea de H_2 (reacția Heyrovsky)

$$H_3O^+ + MeH + e^- \rightarrow Me + H_2 + H_2O \qquad (VIII.1,3)$$

III) Recombinarea a 2 atomi de hidrogen cu formarea moleculei de hidrogen (reacția Tafel):

$$MH + MH \rightarrow 2Me + H_2 \qquad (VIII.1,4)$$

IV) Desorbția moleculei de hidrogen de pe suprafață în soluție.

V) Transportul moleculelor de hidrogen în soluție prin difuze și prin formarea de bule de gaze.

În medii alcaline reacția de descărcare de tip Volmer—Erdey-Gruz are forma:

$$H_2O + e^- \rightarrow H + OH^- \qquad (VIII.1,5)$$

sau conform mecanismului Heyrovsky:

$$H_2O + H + e^- \rightarrow H_2 + OH^- \qquad (VIII.1,6)$$

1.2. *Dependența supratensiunii hidrogenului de factorii fizici.* Variația potențialului electrodului sau a supratensiunii funcție de intensitatea de curent este caracteristica de polarizare principală a electrodului de hidrogen. După cum a arătat Tafel în 1905[1], la descărcarea hidrogenului se observă o dependență liniară între supratensiune η_H și logaritmul densității de curent:

$$\eta_H = a + b \ln i \qquad (VIII.1,7)$$

Această expresie este cunoscută ca ecuația lui Tafel. Dacă se examinează termenii acestei ecuații se pot constata următoarele:

1.2.1. *Dependența constantei a de natura metalului.* Constanta a, adică valoarea supratensiunii pentru o densitate de curent egală cu unitatea ($1A \cdot cm^{-2}$) depinde de natura metalului, de starea suprafeței sale, de compoziția soluției și de temperatură. Această constantă caracterizează gradul de ireversibilitate a procesului de descărcare a hidrogenului pe electrod. Cu cît ea are o valoare mai mare, cu atît este mai mare și supratensiunea pentru densitatea de curent dată. Așa de exemplu, pentru un catod de mercur în H_2SO_4 1N, $a = 1{,}415$ V; pentru un catod de Pb, $a = 1{,}56$V. Tot valori mari ale constantei a mai au și: Cd cu $a = 1{,}40$ V; Zn cu $a = 1{,}24$ V; Sn cu $a = 1{,}24$ V.

La alte metale această valoare este mult mai mică. Astfel pentru: Ag în HCl 1N, $a = 0{,}95$ V; Cu în H_2SO_4 1N, $a = 0{,}80$ V; Fe în HCl, $a = 0{,}70$ V; Ni în NaOH 0,1 N, $a = 0{,}64$ V; Co în HCl 1N, $a = 0{,}62$; W în HCl 1N, $a = 0{,}23$ V; Pt netedă în HCl 1N, $a = 0{,}10$ V.

[1] J. Tafel, *Z. Phys. Chem.*, 50. 641 (1905).

1.2.2. *Dependența curentului de schimb i_0 de numărul atomic.* H. Kita[2] a arătat, pe baza datelor publicate pe o pericadă de 15 ani că i_0, curentul de schimb, termen inclus în constanta a, este o funcție periodică a numărului atomic.

Dependența periodică astfel stabilită are semnificația următoare: În fiecare pericadă lungă a tabloului periodic al elementelor i_0 crește mai întîi prin adăugarea succesivă de electroni orbitalei exterioare d pînă atinge un maxim cînd orbitala d este aproape completă, scăzînd brusc atunci cînd orbitala d este completată în întregime, apoi crescînd din nou prin adăugare de electroni orbitalei exterioare p cu orbitala d completată.

1.2.3. *Dependența lui i_0 de căldura de adsorbție a hidrogenului.* S-a arătat, tot de către Kita[2], că logaritmul valorii curentului de schimb al metalelor de tip d, descreşte aproximativ liniar cu creşterea energiei de adsorbție a hidrogenului, pe cînd la metale de tip sp, $\log i_0$ rămîne constant, adică valoarea curentului de schimb nu depinde de variația căldurii de adsorbție.

Această comportare a metalelor de tip d și de tip sp este o indicație a modului în care decurge reacția de descărcare a hidrogenului pe ele și anume: pentru metalele de tip d este probabilă ca reacție lentă recombinarea atomilor de hidrogen, iar pe metalele sp reacția de adsorbție electrochimică.

1.2.4. *Dependența constantei Tafel de densitatea de curent.* Constanta b din ecuația Tafel nu depinde de natura metalului sau de compoziția soluției. Pentru cele mai multe metale cu suprafața neoxidată, constanta b capătă valori apropiate de $2RT/F = 50$ mV atunci cînd densitatea de curent se exprimă în logaritmi naturali sau $50 \times 2{,}303 = 116$ mV dacă se exprimă în logaritmi zecimali. Aceasta înseamnă că în cazul aplicabilității ecuației lui Tafel, supratensiunea hidrogenului se mărește cu 116 mV cînd densitatea de curent se mărește de 10 ori. La unele metale oxidate, acest coeficient este de 0,2 V. Pentru lămurirea mecanismului de descărcare a hidrogenului este important să se stabilească relația dintre mărimea lui b și mărimea RT/F. De aceea, în ecuația lui Tafel, coeficientul dinaintea logaritmului densității de curent se exprimă adeseori prin $RT/\alpha F$, în care α este coeficientul de transfer:

$$\alpha = RT/bF \qquad \text{(VIII.1,8)}$$

Astfel:

$$\eta_H = a + \frac{RT}{\alpha F} \ln i \qquad \text{(VIII.1,9)}$$

Pentru majoritatea metalelor $\alpha = 0{,}5$.

1.2.5. *Supratensiunea hidrogenului la densități mici de curent.* Ecuația lui Tafel nu poate fi aplicată în cazul densităților de curent foarte mici deoarece pe măsura micșorării curentului pînă la zero, supratensiunea tinde către zero și nu către $-\infty$ cum ar rezulta din ecuație.

La supratensiuni ce nu depășesc 10—20 mV se observă o dependență direct proporțională a supratensiunii hidrogenului față de densitatea curentului:

$$\eta_H = \frac{RT}{F} \frac{i}{i_0} \text{ sau } \eta_H = ki \qquad \text{(VIII.1,10)}$$

---

[2] H. Kita, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1095 (1966).

Coeficientul k depinde atît de natura metalului cît și de alți factori, la fel ca și constanta a. El caracterizează gradul de ireversibilitate a descărcării hidrogenului pe metalul respectiv.

Ecuațiile (VIII.1,7) și (VIII.1,10) se aplică atît la procesul de descărcare a ionilor de hidrogen, cît și la procesul de ionizare a hidrogenului molecular. Sînt însă electrozi (Pb, Cd, Tl) pentru care, într-un interval oarecare al densității de curent se obține o dependență mai complexă a supratensiunii față de densitatea de curent decît cea descrisă de ecuațiile susmenționate.

În afară de natura electrodului, supratensiunea hidrogenului este influențată și de următorii alți factori:

1.2.6. *Dependența de temperatură.* Supratensiunea hidrogenului depinde în mare măsură de temperatură și în general scade cu creșterea temperaturii. Pentru metalele cu supratensiune mare (Hg, Pg, Zn etc.) valoarea coeficientului de temperatură este de 2—4 mV/grd. Constanta b se mărește cu creșterea temperaturii fiind proporțională în primă aproximație cu temperatura absolută (vezi ec. (VIII.1,8)). Cu alte cuvinte, constanta α din ec. (VIII.1,9) nu depinde de temperatură. De aceea, pentru coeficientul de temperatură al supratensiunii hidrogenului se obține expresia:

$$\left(\frac{\mathrm{d}\eta_{\mathrm{H}}}{\mathrm{d}T}\right)_i = \frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}T} + \frac{R}{\alpha F}\ln i \qquad \text{(VIII.1,11)}$$

Deoarece raportul $\mathrm{d}a/\mathrm{d}T < 0$, coeficientul de temperatură este mai mare în valoare absolută la densități mici de curent și mai mic la densități mari de curent. Micșorarea valorii supratensiunii hidrogenului la creșterea temperaturii dovedește accelerarea reacției de descărcare a ionilor de hidrogen. Relația dintre coeficientul de temperatură al vitezei de reacție și energia de activare se exprimă în acest caz printr-o ecuație de tip Arrhenius.

$$\left(\frac{\mathrm{d}\ln i}{\mathrm{d}T}\right)_{\eta_{\mathrm{H}}} = \frac{W}{RT^2} \qquad \text{(VIII.1,12)}$$

în care W este energia de activare a procesului.

În practică însă nu se poate îndeplini condiția cerută de ecuația (VIII.1,12), adică $\varphi = \text{const.}$, întrucît potențialele electrozilor găsindu-se la temperaturi diferite, nu sînt direct comparabile între ele, datorită gradientului de temperatură în soluția de electrolit, care provoacă o cădere de poatențial ce nu poate fi măsurată direct. De aceea, la baza determinării energiei de activare se folosește o altă relație. Anume, diferențierea lui i în raport cu T se va face nu în raport cu φ ci în raport cu η_{H}. În acest fel, se exclude compararea potențialelor la temperaturi diferite. Energia de activare determinată în acest mod se va nota prin litera E:

$$\left(\frac{\mathrm{d}\ln i}{\mathrm{d}T}\right)_{\eta_{\mathrm{H}}} = \frac{E}{RT^2} \qquad \text{(VIII.1,13)}$$

După cum a arătat Temkin, între W și E există următoarea dependență simplă:

$$W = E + \alpha q \qquad \text{(VIII.1,14)}$$

în care q este cantitatea de căldură adsorbită la formarea unui echivalent-gram de ioni de hidrogen din hidrogenul molecular la potențialul de echilibru.

Valoarea lui E depinde de η_H. În adevăr, după cum se poate ușor deduce din ecuația (VIII.1,9):

$$E = E_0 - \alpha F \eta_H \qquad \text{(VIII.1,15)}$$

în care E_0 este valoarea lui E cînd $\eta_H = 0$. După date precise obținute în cazul HCl 0,1 N, valoarea lui E_0 este egală cu 21,700 kcal·mol^{-1}.

1.2.7. *Dependența de pH.* În soluții nu prea concentrate (0,001—0,1 molar) ale acizilor tari, supratensiunea hidrogenului nu depinde de pH. În cazul soluțiilor tampon sau în cazul soluțiilor de săruri acidulate s-a observat însă o puternică dependență a supratensiunii hidrogenului de pH. Dacă se compară valoarea supratensiunii în aceste soluții în cazul unei densități de curent date, de exemplu $i = 10^{-4}$ A·cm^{-2} valoarea supratensiunii crește cu aproximativ 55 — 58 mV pentru creșterea pH-ului cu o unitate. Se observă un maxim la pH 8, după care valoarea supratensiunii scade cu aproximativ 58 mV pe unitatea de pH. Măsurătorile făcute în soluții de HCl 0,001 m la pH constant și la concentrații variabile de KCl au arătat că la o valoare a pHului prin mărirea concentrației de KCl de 10 ori, supratensiunea se mărește și ea cu aproximativ 55 mV. O influență deosebită asupra supratensiunii hidrogenului o au sărurile neutre cu cationi polivalenți.

Valoarea supratensiunii hidrogenului se schimbă și în soluțiile concentrate de acizi. În general, supratensiunea scade odată cu creșterea concentrației soluției. Acest lucru s-a observat mai ales pentru soluții de HCl de concentrații cuprinse între 0,1 m și 12,5 m.

Ecuația variației potențialului electrodului de hidrogen funcție de pH se obține plecînd de la ecuația (VIII.1,9) și de la ecuația electrodului normal de hidrogen:

$$\varphi_H = \text{const.} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] \qquad \text{(VIII.1,16)}$$

Astfel, ținînd seama că:

$$\eta_H = \varphi_H - \varphi \qquad \text{(VIII.1,17)}$$

vom avea:

$$\varphi = a' + \frac{RT}{F} \ln [H^+] - \frac{2RT}{F} \ln i \qquad \text{(VIII.1,18)}$$

în care a' este o constantă care nu depinde de pH.

În soluțiile care în afară de acid conțin și o sare neutră cu o concentrație totală constantă a electrolitului, supratensiunea la curent constant se micșorează cu 55 mV la micșorarea pH-ului cu o unitate, adică se supune dependenței:

$$\eta_H = a' - \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{2RT}{F} \ln i \qquad \text{(VIII.1,19)}$$

Potențialul de echilibru se deplasează în acest caz cu aceeași mărime în partea pozitivă. Aceasta denotă că la o creștere de zece ori a concentrației

ionilor de hidrogen potențialul electrodului la curent constant devine cu $2 \times 0{,}058 = 0{,}116$ V mai pozitiv :

$$\varphi = a' + \frac{2RT}{F} \ln [H^+] - \frac{2RT}{F} \ln i \qquad \text{(VIII.1,20)}$$

În această ecuație cei doi coeficienți (RT/F) sînt egali și de semn contrar. Aceasta permite ca ea să fie scrisă sub forma :

$$i = k[H^+] \exp\left[- \frac{\varphi F}{2RT} \right] \qquad \text{(VIII.1,21)}$$

de unde rezultă că viteza reacției este direct proporțională cu $[H^+]$ deci este o reacție de ordinul 1.

1.2.8. *Influența impurităților.* Supratensiunea hidrogenului este influențată puternic de impuritățile adsorbite pe suprafața electrozilor. În general aceste impurități de natură organică sau anorganică (de exemplu ioni de plumb sau mercur) pot bloca suprafața activă a electrodului mărind astfel valoarea supratensiunii. Din acest motiv, pentru studiul supratensiunii hidrogenului este necesară îndepărtarea cu grijă a tuturor impurităților din soluție.

Trebuie subliniat faptul că și ionii ce se adsorb specific influențează supratensiunea hidrogenului. În general, anionii adsorbiți specific micșorează supratensiunea iar cationii adsorbiți specific măresc supratensiunea. Cînd anionii adsorbiți specific au și un efect chimic, nu numai electrochimic, ei pot micșora energia covalentă de adsorbție a atomilor de hidrogen, producînd creșterea supratensiunii hidrogenului.

1.3. *Teoriile privind mecanismul de reacție al descărcării hidrogenului.* Reacția de descărcare a ionilor de hidrogen se desfășoară în două stadii consecutive care pot fi reprezentate schematic în felul următor :

$$2H^+ + 2e \xrightarrow{I} 2H \xrightarrow{II} H_2 \qquad \text{(VIII.1,22)}$$

Se propune acest mecanism deoarece ca urmare a existenței forțelor de repulsie între particulele încărcate cu sarcini de același semn, pe una și aceeași porțiune a suprafeței electrodului nu se pot descărca în același timp doi ioni de hidrogen, astfel că se formează inițial atomi de hidrogen și nu molecule. Acești atomi se transformă ulterior prin reacții chimice secundare în hidrogen molecular. Este evident că numai faza I este fază electrochimică propriu-zisă. A doua fază este o reacție chimică obișnuită care are loc pe suprafața electrodului.

Teoriile supratensiunii hidrogenului se clasifică pe baza acestor etape principale de desfășurare a procesului de descărcare a ionilor de hidrogen.

1.3.1. *Teoria lui Tafel a desorbției chimice.* Cea mai veche teorie a supratensiunii de descărcare a hidrogenului care se datorește lui Tafel, consideră etapa II din ecuația (VIII.1,22) drept procesul cel mai lent în formarea hidrogenului gazos.

Teoria în care apariția supratensiunii este legată de acumularea unei cantități în exces a hidrogenului atomic adsorbit pe suprafața electrodului, față de cantitatea de echilibru (acest exces provenind ca o consecință a caracterului lent al eliminării lor) se numește teoria Tafel a desorb-

ției chimice. Deoarece procesul de formare a hidrogenului se produce în urma combinării atomilor de hidrogen în molecule, proces influențat de natura metalului pe care are loc reacția de combinare, teoria se mai numește și teoria combinării sau teoria catalitică.

În teoria desorbției chimice se presupune că descărcarea ionilor de hidrogen se face suficient de rapid și de aceea echilibrul între ionii de hidrogen și atomii adsorbiți nu se distruge. Din acest motiv, etapa de descărcare nu influențează cinetica reacției. Transformarea ulterioară a atomilor de hidrogen în molecule nu se desfășoară rapid, ci cu o viteză limitată care depinde de concentrația superficială a hidrogenului adsorbit. La trecerea curentului, concentrația superficială a hidrogenului capătă o astfel de valoare încît viteza de eliminare a atomilor devine egală cu viteza de formare. Cu cît densitatea curentului catodic este mai mare, cu atît concentrația superficială staționară a atomilor de hidrogen este mai mare. Acumularea hidrogenului adsorbit în condiții care depășesc concentrația de echilibru deplasează potențialul electrodului în partea negativă. (Prezența excesului de hidrogen adsorbit a fost dovedită experimental în cazul Fe, Pd etc.).

Conform ipotezei fundamentale a teoriei desorbției chimice, valoarea supratensiunii pe un anumit electrod depinde de schimbarea concentrației superficiale a hidrogenului atomic la trecerea curentului. Echilibrul dintre soluție și atomii adsorbiți nu se modifică vizibil, astfel încît urmărirea variației potențialului electrodului se poate face cu ajutorul formulei termodinamice de tip Nernst:

$$\varphi_{H\,ads} = \varphi^0_{H\,ads} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{H} \qquad \text{(VIII.1,23)}$$

Dacă se presupune că suprafața electrodului este foarte puțin acoperită cu H, se poate aprecia că activitatea gazului adsorbit este proporțională cu concentrația lui, astfel încît supratensiunea poate fi exprimată de relația:

$$\eta_H = -\Delta\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H]^i_s}{[H]^0_s} \qquad \text{(VIII.1,24)}$$

în care $[H]^i_s$ este concentrația superficială staționară a atomilor de hidrogen, iar $[H]^0_s$ concentrația superficială de echilibru a atomilor de hidrogen. Pentru a se obține expresia care face legătura între valoarea supratensiunii și densitatea de curent, este necesar să se stabilească dependența dintre concentrația superficială a hidrogenului atomic și viteza reacției de recombinare a atomilor în molecule. Atribuind atomilor adsorbiți proprietățile soluțiilor ideale binare, este normal să se presupună că reacția de recombinare decurge după legea obișnuită a reacțiilor bimoleculare, deci că viteza reacției este proporțională cu pătratul concentrației superficiale:

$$i_c = k_1\{[H]_s\}^2 \qquad \text{(VIII.1,25)}$$

iar viteza reacției inverse, de discociere a moleculelor, este proporțională cu concentrația superficială a hidrogenului molecular, deoarece se presupune că adsorbția hidrogenului este mai mică și în consecință concentrația superficială este egală cu cea de volum:

$$i_a = k_2[H_2] \qquad \text{(VIII.1,26)}$$

La echilibru, vitezele reacțiilor directă și inversă sînt egale :

$$k_1\{[H]_s^0\}^2 = k_2[H_2] = i_0 \qquad \text{(VIII.1,27)}$$

La polarizarea electrodului acest echilibru este deranjat. Mărimea curentului exterior i în cazul polarizării catodice este egală cu diferența dintre valorile i_c și i_a.

$$i = k_1\{[H]_s^i\}^2 - k_2[H_2] = k_1\{[H]_s^i\}^2 - i_0 \qquad \text{(VIII.1,28)}$$

Legătura între concentrația superficială a atomilor, densitatea curentului de polarizare și densitatea curentului de schimb la echilibru se obține din (VIII.1,27) și (VIII.1,28) :

$$\{[H]_s^0\}^2 = \frac{i_0}{k_1}\,;\quad \{[H]_s^i\}^2 = \frac{i + k_2[H_2]}{k_1} = \frac{i + i_0}{k_1} \qquad \text{(VIII.1,29)}$$

Înlocuind aceste valori în (VIII.1,24) se obține o relație care stabilește în forma cea mai simplă legătura între valoarea supratensiunii hidrogenului și densitatea de curent :

$$\eta_H = \frac{RT}{2F}\ln\frac{i_0 + i}{i_0} = \frac{RT}{2F}\ln\left(1 + \frac{i}{i_0}\right) \qquad \text{(VIII.1,30)}$$

Această ecuație generală este aplicabilă în toată gama densităților de curent. La densități mari de curent cînd $i \gg i_0$ cifra 1 dintre paranteze se poate neglija și ecuația (VIII.1,30) se transformă în binecunoscuta formulă a lui Tafel; :

$$\eta_H = a + \frac{RT}{2F}\ln i \qquad \text{(VIII.1,31)}$$

Teoria descrisă mai sus a explicat pentru prima oară dependența logaritmică dintre supratensiunea și densitatea de curent.

O dovadă certă în favoarea justeței sale o constituie faptul că există un paralelism între gradul de activitate electrochimică și acel catalitic al metalelor față de hidrogen. Într-adevăr dacă, metalele se clasifică în ordinea valorilor crescătoare ale supratensiunii hidrogenului, o asemenea ordine va coincide în multe cazuri cu poziția lor în raport cu gradul de activitate catalitică descrescîndă la recombinarea atomilor de hidrogen. Aceasta înseamnă că reacția de degajare a hidrogenului va avea o viteză cu atît mai mică și se va desfășura la o supratensiune cu atît mai mare, cu cît metalul respectiv catalizează mai slab reacția de recombinare a atomilor de hidrogen.

Primul neajuns important al teoriei catalitice constă în neconcordanța față de experiență în ceea ce privește mărimea coeficientului b din relația Tafel, care conform acestei teorii are o valoare de patru ori mai mică ($RT/2F = 29$ mV) față de valoarea de 116 mV găsită experimental. Al doilea neajuns al teoriei constă în faptul că aceasta nu prevede dependența supratensiunii și de alte mărimi în afara curentului de schimb dintre hidrogenul atomic și cel molecular. La densități mari de curent teoria Tafel bazată pe mecanismul degajării hidrogenului ce constă din reacția rapidă de descărcare și reacția lentă a recombinării atomilor de hidrogen duce la o consecință contrazisă de experiență. Astfel, viteza reac-

ției de recombinare crește odată cu creșterea superficială a concentrației hidrogenului atomic. Această concentrație superficială nu se poate mări nelimitat ci are o valoare limită care este atinsă atunci cînd suprafața electrodului este complet acoperită. Astfel, conform teoriei ar trebui să se admită existența unui curent limită de degajare a hidrogenului, fapt care însă nu a fost verificat experimental. De asemenea, la concentrație foarte scăzută a hidrogenului pe suprafața electrodului la supratensiuni mici, așa cum se întîmplă pe electrodul de mercur, viteza de recombinare trebuie să fie foarte mică, deci constanta de viteză din ecuația cinetică a reacției de recombinare ar trebui să fie exagerat de mare pentu ca procesul de recombinare să poată asigura eliminarea atomilor de hidrogen de pe suprafața electrozilor.

Pentru a se înlătura deficiențele mecanismului de reacție propus de Tafel, în cursul timpului au fost elaborate alte două teorii care împreună cu cea a lui Tafel se folosesc și astăzi la stabilirea mecanismului de descărcare a hidrogenului.

1.3.2. *Teoria Heyrovsky a desorbției electrochimice.* A fost elaborată de Heyrovsky [3] în anul 1927 și se mai numește și teoria desorbției electrochimice. Conform acestei teorii, atomii de hidrogen nu se transformă în molecule în procesul de recombinare cu alți atomi de hidrogen, ci printr-o reacție cu ionii de hidrogen, cu alte cuvinte acest model are în vedere faptul că descărcarea ionilor de hidrogen are loc nu numai pe porțiunile libere ale suprafeței electrodului, ci și pe cele acoperite cu atomi de hidrogen, conform reacției :

$$H_{ads} + H^+ + e \rightarrow H_2 \qquad \text{(VIII.1,32)}$$

în acest fel descărcarea ionilor de hidrogen nu mărește, ci micșorează gradul de încărcare a suprafeței electrodului cu atomi de hidrogen.

1.3.3. *Teoria descărcării lente a lui Volmer—Erdey-Gruz.* Teoria descărcării lente este bazată pe ipoteza că actul elementar al reacției electrochimice $H^+ + e \rightarrow H_{ads}$ cu formare de hidrogen atomic adsorbit, se desfășoară cu o viteză finită, care depinde de diferența de potențial dintre metal și soluție. De aceea pentru a se asigura trecerea curentului de o anumită densitate de curent, potențialul se deplasează de la valoarea sa de echilibru cu o valoare care reprezintă chiar supratensiunea. Acest model a fost imaginat prima dată în 1930 de către Erdey-Gruz și Volmer [4] și se numește modelul (mecanismul) Volmer—Erdey-Gruz sau mecanismul adsorbției sau al descărcării lente.

Determinările capacității stratului dublu electric la electrozi de platin, cu ajutorul curentului alternativ de frecvență medie, au arătat că valoarea măsurată a capacității electrodului în H_2SO_4 1N scade pe măsură ce crește frecvența și tinde spre o valoare limită. Acest fenomen este cunoscut sub denumirea de dispersia capacității cu frecvența. El poate fi explicat numai prin modul lent de producere a proceselor de descărcare a ionilor sau de ionizare a atomilor, cu alte cuvinte, pe baza acestei experiențe s-a ajuns la concluzia că procesul de schimb dintre ionii și atomii de hidrogen se desfășoară cu o viteză relativ mică și finită, și ca urmare a acestui fapt este influențat întreg procesul cinetic. Caracterul lent al stadiului de descărcare a ionilor de hidrogen denotă că această reacție cere o oarecare energie de activare. Deci, la deducerea ecuațiilor cinetice ale teoriei des-

[3] J. Heyrovsky, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 46, 582 (1927).
[4] T. Erdey—Gruz, M. Volmer, *Z. Phys. Chem.*, A. 150, 203 (1930).

cărcării lente se presupune existența unei legături între variația energiei de activare a reacției de descărcare și variația potențialului electrodului.

În actul elementar de descărcare a ionilor de hidrogen iau parte un ion și un electron; această reacție se desfășoară deci ca o reacție de ordinul întîi. Viteza reacției de descărcare este proporțională cu concentrația ionilor de hidrogen în soluție:

$$i_c = k'[H^+]\exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \qquad \text{(VIII.1,33)}$$

Conform ipotezei de bază a teoriei, dependența dintre energia de activare și potențial se exprimă prin relația $E = E_0 + \alpha F\varphi$. Substituind această valoare în ecuația (VIII.1,32), se obține:

$$i_c = k'\,[H^+]\exp\left[-\frac{E_0}{RT}\right]\exp\left[\frac{\alpha F\varphi}{RT}\right] \qquad \text{(VIII.1,34)}$$

sau ținînd seama că prima exponențială este o constantă:

$$i_c = K[H^+]\exp\left[-\frac{\alpha F\varphi}{RT}\right] \qquad \text{(VIII.1,35)}$$

Din această ecuație care stabilește legătura dintre densitatea de curent și potențialul catodic se vede că odată cu mărirea potențialului negativ, densitatea de curent crește.

Teoria descărcării lente expusă în forma ei cea mai simplă duce la o serie de consecințe care concordă cu experiența. Astfel se obține o dependență liniară între supratensiunea și logaritmul densității de curent. Coeficientul b din ecuația lui Tafel este $RT/\alpha F$, în care α este o constantă mai mică decît unitatea. Dacă $\alpha = 0{,}5$, ceea ce corespunde cu o înclinare egală a curbelor de polarizare în punctele de întretăiere, coeficientul b capătă valoarea $2RT/F$ care concordă cu valorile experimentale obținute pentru majoritatea metalelor. De asemenea, cu ajutorul teoriei descărcării lente se poate explica calitativ dependența dintre valoarea supratensiunii și materialul electrodului. După cum s-a arătat mai înainte, influența naturii metalului se manifestă prin mărirea energiei de adsorbție a hidrogenului pe metalul respectiv și anume cu cît căldura de adsorbție a hidrogenului pe metal este mai mare, cu atît energia atomilor adsorbiți este mai mică.

În forma expusă, teoria descărcării lente nu explică totuși dependența supratensiunii de compoziția soluției (cu excepția soluțiilor menționate în paragraful precedent), ca de exemplu soluțiile de acizi, soluții cu pH constant însă cu concentrație variabilă a electrolitului, influența substanțelor superficial active. De aceea școala de electrochimie condusă de Frumkin [5] a reexaminat premisele acestei teorii și a pus modificări importante pentru îmbunătățirea ei.

1.4. *Stabilirea mecanismului reacției de descărcare a hidrogenului.* Așa cum s-a descris în paragraful precedent privitor la teoriile descărcării ionului de hidrogen, este posibil ca această reacție de descărcare să se des-

[5] A. N. Frumkin, „Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", vol. 1, editor P. Delahay, Interscience, N. Y. 1963, p. 65; ibid., vol. 3, 1963, p. 287.

fășoare pe mai multe căi. În conformitate cu aceste teorii se disting următoarele mecanisme de reacție :

I) Mecanismul Volmer—Erdey-Gruz sau mecanismul adsorbției, conform căruia reacția de descărcare a ionului de hidrogen este lentă iar reacția de recombinare a hidrogenului adsorbit este rapidă :

$$M + H_3O^+ + e \rightarrow MH + H_2O \qquad \text{(VIII.1,36)}$$

$$MH + MH \rightleftharpoons 2M + H_2 \qquad \text{(VIII.1,37)}$$

II) Mecanismul Tafel sau al desorbției chimice, conform căruia reacția de descărcare a hidrogenului este rapidă iar reacția de recombinare este lentă :

$$M + H_3O^+ + e \rightleftharpoons MH + H_2O \qquad \text{(VIII.1,38)}$$

$$MH + MH \rightarrow 2M + H_2 \qquad \text{(VIII.1,39)}$$

III) Mecanismul Heyrovsky sau mecanismul desorbției electrochimice, conform căruia reacția de descărcare a hidrogenului este rapidă, iar reacția de desorbție ion-atom este lentă :

$$M + H_3O^+ + e \rightleftharpoons MH + H_2O \qquad \text{(VIII.1,40)}$$

$$MH + H_3O^+ + e \rightarrow H_2O + H_2 + M \qquad \text{(VIII.1,41)}$$

IV) Walton și Walfenden [6] au arătat că atunci cînd două etape de desfășurare a unei reacții globale au stările activate la același nivel sau la nivel de energie apropiat în raport cu starea inițială, ele vor exercita un control combinat asupra vitezei reacției generale. În asemenea caz, se spune că reacția generală are un mecanism dual. Astfel, în cazul reacției de degajare a hidrogenului, dacă reacția de transfer Volmer și reacția de recombinare Tafel au aceeași energie de activare în raport cu starea inițială, cele două etape vor exercita un control dual asupra reacției generale.

Determinarea mecanismului de reacție necesită o serie de observații experimentale și teoretice puse în acord cu tipul de reacție și substratul pe care aceasta are loc. În cazul reacției de degajare a hidrogenului au fost folosite diferite tehnici experimentale [7] pentru a se trage o concluzie rezonabilă cu privire la mecanism. În cele ce urmează se vor prezenta cîteva dintre acestea.

1.4.1. *Determinarea curentului de schimb* i_0. Determinarea sa dă o idee generală asupra vitezei de reacție și permite clasificarea substratului (electrodului) ca fiind bun sau rău electrocatalizator. De exemplu pe Pt, $i_0 = 10^{-3}\ A \cdot cm^{-2}$, iar pe Hg, $i_0 = 10^{-12,3}\ A \cdot cm^{-2}$.

1.4.2. *Determinarea coeficientului de transfer* (α). Poate fi uneori utilă pentru stabilirea mecanismului. Astfel, dacă se consideră mecanismul Volmer :

$$H_3O^+ + e \xrightarrow{v_1} H + H_2O \qquad \text{(VIII.1,42)}$$

$$2H \underset{v_{-2}}{\overset{v_2}{\rightleftharpoons}} H_2 \qquad \text{(VIII.1,43)}$$

---

[6] Walton, Walfenden, *Nature*, 138, 468 (1936).

[7] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, „Modern Electrochemistry,", vol. II, Plenum Press, N. Y., 1970.

viteza de reacție este dată de ecuația Butler-Volmer :

$$i = 2Fk_1C_{H_3O}(1 - \theta)\exp\left[-\frac{\alpha F\varphi}{RT}\right] \qquad \text{(VIII.1,44)}$$

Deoarece reacția de desorbție este rapidă, există o acoperire scăzută cu hidrogen adsorbit ($\theta \to 0$ sau $(1 - \theta) \to 1$). În aceste condiții, ecuația (VIII.1,44) devine :

$$i = 2Fk_1C_{H_3O} + \exp\left[-\frac{\alpha F\varphi}{RT}\right] \qquad \text{(VIII.1,45)}$$

în care $\alpha = 0{,}5$.

Dacă se consideră că stadiul lent este reacția Tafel de recombinare :

$$H_3O^+ + e \underset{v_{-1}}{\overset{v_1}{\rightleftharpoons}} H + H_2O \qquad \text{(VIII.1,46)}$$

$$2H \xrightarrow{v_2} H_2 \qquad \text{(VIII.1,47)}$$

reacția globală în stare staționară va fi exprimată de relația :

$$i = 2Fv = 2Fv_2 \qquad \text{(VIII.1,48)}$$

Dar viteza reacției de adsorbție este :

$$v_2 = k_2v(k'\theta)^2 \qquad \text{(VIII.1,49)}$$

în care $(k'\ \theta)$ este concentrația atomilor de hidrogen adsorbiți la acoperirea θ. Deci k' este concentrația H cînd $\theta = 1$.

Combinînd (VIII.1,48) și (VIII.1,49) se obține :

$$i = 2Fk_2(k')^2\theta^2 \qquad \text{(VIII.1,50)}$$

Reacția de descărcare fiind la echilibru, va fi exprimată de :

$$k_1C_{H_3O^+}(1 - \theta)\exp\left[-\frac{\alpha F\varphi}{RT}\right] \approx k_{-1}k'\theta\exp\left[\frac{(1 - \alpha)F\varphi}{RT}\right] \qquad \text{(VIII.1,51)}$$

sau :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_1}{k_{-1}\,k'}C_{H_3O^+}\exp\left[-\frac{F\varphi}{RT}\right] \qquad \text{(VIII.1,52)}$$

de unde :

$$\theta = \frac{k_1C_{H_3O^+}\exp\left[-\dfrac{F\varphi}{RT}\right]}{k_1C_{H_3O^+}\exp\left[-\dfrac{F\varphi}{RT}\right] + k_{-1}\,k'} \qquad \text{(VIII.1,53)}$$

Dacă $k_1C_{H_3O^+}\exp\left[-\dfrac{F\varphi}{RT}\right] \ll k_{-1}\,k'$, situație ce corespunde supratensiunilor mici, ecuația (VIII.1,53) se poate scrie sub forma :

$$\theta = \frac{k_1C_{H_3O^+}\exp\left[-\dfrac{F\varphi}{RT}\right]}{k_{-1}\,k'} \qquad \text{(VIII.1,54)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Substituind valoarea lui θ din (VIII.1,54) în (VIII.1,50), se obține:

$$i = 2F\,k_2k'^2\,\frac{k_1^2 C_{H_3O^+}\exp\left[-\frac{2F\varphi}{RT}\right]}{k_{-1}^2 k'^2} = \tag{VIII.1,55}$$

$$= 2F\,k_2\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^2 C_{H_3O^+}\exp\left[-\frac{2F\varphi}{RT}\right]$$

de unde se observă că valoarea coeficientului de transfer α este egală cu 2 pentru cazul cînd reacția lentă este reacția de desorbție Tafel.

Pentru mecanismul Heyrovsky calculele au arătat că $\alpha = 0{,}5$ adică are aceeași valoare ca și în cazul mecanismului Volmer—Erdey-Gruz, de unde reiese că pe lîngă determinarea coeficientului de transfer sînt necesare și alte măsurători pentru precizarea cu claritate a mecanismului de reacție.

1.4.3. *Determinarea ordinului de reacție.* Poate da indicații privind mecanismul numai în cazul urmăririi variației concentrației ionilor de hidrogen din pH acid în pH alcalin, deoarece în mediu acid toate etapele cu ioni hidrogen vor arăta aceeași dependență de curent deci toate reacțiile vor avea același ordin de reacție.

1.4.4. *Determinarea numerelor stoechiometrice.* Poate face distincție între reacția de transfer ca stadiu lent și celelalte tipuri de reacție. În tabelul VIII.1 se poate observa că numerele stoechiometrice, ca și coeficienții de transfer, nu pot caracteriza univoc mecanismul de reacție.

TABELUL VIII.1

Mecanismul	Numărul stoechiometric
Transfer lent urmat de recombinare chimică rapidă	2
Transfer rapid urmat de recombinarea chimică lentă	1
Transfer rapid urmat de desorbția electrochimică lentă	1

1.4.5. *Factorul de separare izotopică.* Factorul de separare izotopică S (H*) electrolitică se definește ca raportul vitezei specifice de descărcare a ionului de hidrogen (H) față de acela al izotopilor săi (H*) în cursul reacției de degajare a hidrogenului:

$$S(\mathrm{H}^*) = \frac{i(\mathrm{H})/n\mathrm{H}}{i(\mathrm{H}^*)/n\mathrm{H}^*} \tag{VIII.1,56}$$

în care H* = D sau T, iH și iH* sînt densitățile de curent pentru transferul H sau H*, iar nH și nH* numărul de H sau H* din soluție apt pentru transfer. Horiuti și Okamoto [8] au observat factorul de separare izotopică S(H*) pe diferite metale în soluții apoase de H_2SO_4 la temperatura camerei și au găsit că acesta variază pentru diferite metale. Bazați pe această constatare ei au sugerat că factorul de separare izotopică poate să fie

[8] J. Horiuti, G. Okamoto, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem Res. Tokyo*, **28**, 231 (1936)

considerat ca un mijloc de determinare a mecanismului reacției de degajare a hidrogenului pe diferite metale.

Deoarece efectul izotopic este foarte mare în cazul hidrogenului, deuteriului și tritiului pentru care masele sînt în raportul 1 : 2 : 3, aplicarea metodei factorului de separare izotopică pentru determinarea mecanismului reacției de degajare a hidrogenului s-a făcut cu o precizie bună. Metoda constă în următoarele : Se calculează factorul de separare izotopică pentru fiecare mecanism al reacției de descărcare a H^+ în parte, prin adoptarea unui model specific al complexului activat și determinarea energiilor de activare caracteristice mecanismului pentru fiecare izotop :

$$S(H^*) = \lambda \frac{nH^*}{nH} \exp\left[-\frac{E_r^+ - E_r^{+*}}{RT}\right] - \exp\left[\frac{\mu_{(I_r)} - \mu_{(I_r^*)}}{RT}\right] \quad \text{(VIII.1,57)}$$

în care E_r^+ este energia de activare, iar $\mu_{(I_r)}$ energia în starea inițială. Deoarece este necesar numai raportul vitezei de degajare a hidrogenului izotopului (deuteriu D sau tritiu T), multe din incertitudinile de calcul dispar. Valorile factorului de separare izotopică calculate pentru fiecare mecanism sînt comparate cu datele experimentale putîndu-se astfel stabili cu o precizie bună de calcul și experimentală mecanismul reacției. În tabelul VIII.2 sînt date valorile factorului de separare izotopică a tritiului (care prezintă efectul izotopic maxim), calculate și găsite experimental pentru diferite mecanisme și diferite metale.

În ultimii ani au fost efectuate numeroase studii privitor la reacția de descărcare a hidrogenului. Printre factorii principali care au promovat

TABELUL VIII.2

Metalul	Factorul de separare izotopică		Mecanismul de descărcare a hidrogenului
	calculat	experimental	
Pt	9,4	9,6	descărcare rapidă urmată de desorbția chimică lentă
Rh	9,4	10,7	descărcare rapidă urmată de desorbția chimică lentă
Ni	19,8	18±0,9	descărcare rapidă urmată de desorbția electrochimică lentă
Hg	6,2	5,8	descărcare lentă urmată de desorbție electrochimică rapidă
Pb	6,2	6,7	descărcare lentă urmată de desorbție electrochimică rapidă

aceste studii se pot cita : a) importanța reacției pentru reducerea catodică a diferitelor substanțe, b) obținerea hidrogenului drept gaz energetic de prim ordin, c) fisurarea prin hidrogen a metalelor. În primul caz, ușurința cu care catodul reduce substanțele poate fi explicată numai cu formarea intermediară a hidrogenului pe electrod, iar în ceea ce privește fisurarea prin hidrogen este admis astăzi că acest proces se datorește acumulării hidrogenului în metal. Această acumulare își are originea într-un intermediar al hidrogenului. Pentru a înțelege aceste fenomene este important să se elaboreze o expresie care să coreleze activitatea intermediarului cu supratensiunea hidrogenului. Pentru aceasta este însă nevoie să se cunoască mecanismul reacției de descărcare a hidrogenului pe diferite metale sau electrozi semiconductori.

În cele ce urmează vom prezenta unele rezultate obținute pentru reacția de descărcare a hidrogenului pe diferite tipuri de electrozi.

Studiile efectuate de Horiuti și colaboratorii [9] încă mai de mult asupra mecanismului reacției electrodului de hidrogen pe nichel, au arătat că deoarece panta Tafel are 120 mV reacția lentă determinantă de viteză este descărcarea protonului hidratat. Acest mecanism a fost confirmat și de alți cercetători [10-14]. Pe de altă parte Horiuti [9] a arătat că această pantă poate fi explicată prin mecanismul combinării lente a adatomilor de hidrogen, dacă se iau în considerare interacțiile repulsive între adatomii de hidrogen și între aceștia și complexul critic al stadiului determinant de viteză. Mecanismul propus de Horiuti se bazează și pe aceea că viteza reacției globale este independentă de pH-ul soluției de electrolit [15].

Același mecanism a fost propus și pe baza datelor privitoare la factorul de separare izotopică a deuteriului [16]. Lucrările mai noi ale lui Matsushima și Enyo [14,17] în care au folosit tot metoda de separare izotopică a deuteriului, au condus la aceleași concluzii ca și ale lui Horiuti asupra mecanismului de descărcare a hidrogenului.

Este interesant de semnalat faptul că factorul de separare a deuteriului pentru reacția electrodului de hidrogen pe platină în soluții de H_2SO_4 se modifică funcție de supratensiune [18,19]. În general, factorul de separare izotopică crește cu supratensiunea catodică și atinge o valoare limită la valori ale supratensiunii mai negative decît -300 mV. Această comportare, care la alte metale poate să fie diferită [20] a fost interpretată a se datora schimbării mecanismului de reacție. Astfel se presupune că în apropierea echilibrului este operant mecanismul în care stadiul lent este reacția de descărcare iar la supratensiuni mari stadiul lent este reacția de combinare, a atomilor de hidrogen. Enyo [21] a arătat într-o lucrare efectuată cu electrozi de Pt, Au și Ni că există o variație bruscă cu supratensiunea a factorului de separare al deuteriului pe Pt și Au în soluție de H_2SO_4 și o modificare neînsemnată a sa pe Ni în mediu alcalin. Astfel, modificarea mecanismului reacției catodice are loc numai pe Pt și Au și anume acesta trece de la cel al descărcării rapide la supratensiuni mici, la cel al descărcării lente la supratensiuni mari.

Reacția catodică a electrodului de hidrogen a fost studiată și pe electrozi speciali sau în medii neapoase. Radovici și colaboratorii [22] au studiat supratensiunea hidrogenului pe electrozi ultrasubțiri de Ag, Au depuși în vid pe suport de sticlă, arătînd că viteza reacției de descărcare

---

[9] J. Horiuti, *J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ*, *4*, 55 (1956). J. Horiuti, „Pysical Chemistry", editor H. Eyring, vol. IX B. „Electrochemistry", p. 544, Academic Press, N. Y., 1970.

[10] L. J. Weininger, M. W. Breiter, *J. electrochem. Soc.*, 111, 707 (1964).

[11] A. C. Makrides, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 977 (1962).

[12] M. A. V. Devanathan, M. Selvaratnam, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1820 (1960).

[13] J. O'M. Bockris, E. C. Potter, *J. Chem. Phys.*, 20, 614 (1952).

[14] T. Matsushima, M. Enyo, *Electrochim. Acta*, 19, 117 (1974); 19, 125 (1974).

[15] A. Matsuda, T. Ohmori, *J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ.*, 10, 203, 215 (1962).

[16] J. Horiuti, T. Keii, K. Hirota, *ibid.*, 2, 1 (1951).

[17] T. Matsushima, M. Enyo, *Electrochim. Acta*, 20, 246 (1975).

[18] M. Fukuda, J. Horiuti, *ibid.*, 10, 43 (1962).

[19] M. Hammerli, J. P. Mislan, W. J. Olmstead, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 799 (1969).

[20] W. Vielstich, H. Schuchardt, M. v. Stackerberg, *Z. Elektrochem.*, 63, 1014 (1959).

[21] M. Enyo, *Electrochem. Acta*, 21, 15 (1976).

[22] O. Radovici et. al., *Rev. Roumaine Chim.*, 14, 159 (1969); 16, 1819 (1971).

crește odată cu scăderea grosimii filmului și că cel mai probabil mecanism este mecanismul Volmer-Heyrovsky în care reacția Heyrovsky este determinantă de viteză.

Electrodul catalitic din carbură de wolfram s-a dovedit a fi în ultima vreme unul din cei mai interesanți pentru reacția de descărcare sau pentru reacția de oxidare a hidrogenului [23-29]. S-a arătat că puterea catalitică a carburii de wolfram depinde de structura, compoziția și o suprafață specifică mare. Din acest punct de vedere, carbura de wolfram metalugică nu are nici o activitate catalitică datorită faptului că are o suprafață specifică foarte redusă [28].

Carbura de wolfram cu suprafață activă mare se obține prin carburarea pulberii de wolfram sau a oxidului de wolfram cu oxid de carbon la temperaturi cuprinse între 950 și 1000°C. Cercetări mai recente [29] au arătat că atît carbura de wolfram simplă WC cît și carbura de wolfram mixtă W_2C (WC) și carbura dublă de titan și wolfram W(Ti)C prezintă pante Tafel diferite la densități de curent mici și la densități de curent mari. Compararea curbelor de polarizare catodică a hidrogenului pe acești electrozi catalitici arată că WC are o supratensiune mai redusă decît TiC (WC) și W_2C(WC). De asemenea sugerează că electrozii catalitici de carbură de wolfram pot constitui o alternativă la electrozii de platină atît la construcția celulelor de electroliză a apei, cît și în pilele cu combustibil de tip hidrogen-oxigen.

Scăderea eficienței determinată la carbura de wolfram de supratensiunea de degajare a hidrogenului mai mare cu 100 mV față de cea a platinei, este suplinită printr-o semnificativă reducere a costurilor electrozilor. La aceasta trebuie să adăugăm că, în acord cu Palanker și alți cercetători [28], pe electrozi de carbură de wolfram nu se adsorb H_2S, CO și hidrocarburile, adică acești electrozi nu pot fi otrăviți de aceste substanțe care pot impurifica hidrogenul obținut prin cracare din hidrocarburi. Astfel, acest caz poate fi folosit economic drept combustibil în pila hidrogen-oxigen.

Reacția de degajare a hidrogenului a început să fie studiată în solvenți neapoși abia din 1969 [30]. Rezultatele cinetice și interpretările privind mecanismul de reacție în sistemul HCl-dimetilsulfoxid (DMSO) pe electrozi de Pt, Fe, Hg și Ni, respectiv în amoniac pe electrozi de platin, sînt descrise în cîteva lucrări [31-36].

Cinetica și mecanismul descărcării hidrogenului din soluție de HCl—DMSO pe electrozi de titan s-au studiat de către Aragon și Aranjo[37].

---

[23] H. Böhm, F. A. Pohl, *Wiss. Ber. A. E.C. Telefunken*, 41, 46 (1968).
[24] H. Böhm, *Electrochim. Acta*, 15, 1273 (1970).
[25] R. Fleischmann, H. Böhm, *Electrochim. Acta*, 22, 1123 (1977).
[26] D. V. Sokolsky, V. Gh. Palanker, E. N. Baybotyrov, E. A. Bogdanova, *Elektrokhimia*, 8, 1754 (1972).
[27] V. Gh. Palanker, R. A. Gajyev, D. V. Sokolsky, *Electrochim. Acta*, 22, 133 (1977).
[28] V. Gh. Palanker, D. V. Sokolsky, E. A. Mazulevsky, E. N. Baybatyrov, *Electrochim. Acta*, 22, 661 (1977).
[29] R. D. Armstrong, M. F. Bell, *Electrochim. Acta*, 23, 1111 (1978).
[30] J. A. Olabe, A. J. Arvia, *Electrochim. Acta*, 14, 785 (1969).
[31] D. Posadas, J. J. Podesta, A. J. Arvia, *Electrochim. Acta*, 15, 1225 (1970).
[32] D. Posadas, A. J. Arvia, J. J. Podesta, *Electrochim. Acta*, 16, 1025 (1971).
[33] D. Posadas, A. J. Arvia, *Electrochim. Acta*, 18, 205 (1973).
[34] A. Delgado, D. Posadas, A. J. Arvia, *Electrochim. Acta*, 18, 657 (1973).
[35] C. Martinez, A. J. Arvia, J. A. Wargon, *Electrochim, Acta*, 18, 485 (1973).
[36] C. Lamarre, A. K. Vijh, *J. Electrochem. Soc.*, 120, 85 (1973).
[37] P. J. Aragon, R. E. Aranjo, *Electrochim. Acta*, 20, 649 (1975).

Ei au găsit pentru acest proces o pantă Tafel de 120 mV, un ordin de reacție egal cu 0,52, un număr stoechiometric egal cu 2 și o energie de activare de 11,2 kcal/mol. Pe baza acestor rezultate mecanismul este interpretat ca fiind exprimat de reacția Volmer lentă, urmată de reacția Tafel :

$$H^+(DMSO) + Ti(e) \rightarrow H(Ti) + DMSO \qquad (VIII.1,58)$$

$$2(H)Ti \rightleftharpoons H_2 + 2Ti \qquad (VIII.1,59)$$

Valorile curentului de schimb funcție de concentrația acidului clorhidric sînt prezentate în tabelul VIII.3.

TABELUL VIII.3

Dependența curentului de schimb i_0 de concentrația HCl la 25°C

C_{HCl} mol/l	$i_0 \times 10^{-8}$ A·cm^{-2}
0,1	3,2
0,05	2,7
0,01	2,5
0,005	2,0
0,001	1,6

Procesele de electrod care au loc la potențiale catodice mai negative decît −0,8 V implică și reducerea solventului și formarea unui film de sulfură și deci fac foarte dificilă orice interpretare a mecanismului de reacție ce are loc la supratensiuni catodice foarte mari.

1.5. *Reacția de oxidare a hidrogenului molecular.* Reacția anodică a electrodului de hidrogen a devenit importantă odată cu dezvoltarea pilelor cu combustibil, în special pila hidrogen-oxigen. Această reacție s-a studiat mult mai puțin în raport cu cea de reducere. Au fost efectuate investigații cu deuteriu pe nichel, sodiu, platin, la potențial reversibil al electrodului de hidrogen și sub polarizare anodică [38] care au arătat că reacția electrodului de hidrogen constă din două etape și anume disocierea moleculei de hidrogen în atomi de hidrogen adsorbit :

$$H_2 \rightarrow 2H_{ads}$$

urmată de reacția de dizolvare a acestora în soluția de electrolit (S), prin ionizare :

$$H_{ads} + S \rightarrow H^+S + e$$

în care S poate fi H_2O sau OH^-.

Vitezele etapelor procesului de ionizare a moleculei de hidrogen au fost urmărite la analiza compoziției izotopice a hidrogenului gazos. S-a constatat că prima etapă este determinantă de viteză la presiuni mici, iar a doua etapă, la presiuni ridicate ale hidrogenului.

2. ELECTRODUL DE OXIGEN

2.1. *Introducere.* Reacția globală care stă la baza funcționării electrodului de oxigen este exprimată de ecuația :

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O \qquad (VIII.2,1)$$

[38] T. Matsushima, M. Enyo, *Electrochim. Acta*, 21, 241 (1976).

Dacă se compară această reacție cu reacția electrodului de hidrogen se observă o serie de particularități ale electrodului de oxigen, astfel:

1) Deoarece potențialul de echilibru al electrodului de oxigen are valoarea $\varphi = +1{,}23$ V în raport cu electrodul de hidrogen, el este situat într-un domeniu cu mult mai pozitiv decît potențialele de echilibru ale aproape tuturor solidelor. Deci alegerea unui electrod pentru această reacție este foarte restrînsă. Metalele, cu excepția aurului, sînt instabile termodinamic în raport cu apa în domeniul de potențial cuprins între $+0{,}1$ și $+1{,}2$ V. În soluții acide, metalele care nu se dizolvă în acest domeniu de potențial se acoperă cu un strat de oxid sau oxigen adsorbit. Deci din grupa metalelor pot fi selecționate ca electrozi suport pentru reacția oxigenului numai metalele din grupa a VIII-a. Alte substanțe posibile sînt compușii interstițiali cu suprafața complet oxidată (oxizi insolubili și unele materiale organice cu caracter semiconductor). În medii alcaline, situația metalelor este mai favorabilă, deoarece potențialul de echilibru al reacției electrodului de oxigen este cu 800—850 mV mai negativ decît în medii acide, datorită variației potențialului de electrod cu pH-ul. De asemenea, în medii alcaline se pot folosi într-o gamă mai largă și oxizi semiconductori deoarece majoritatea acestora sînt insolubili în aceste medii. Interpretarea mecanismului este dificilă din cauza variației în starea suprafeței electrodului (existența suprafețelor oxidate sau neoxidate). În cazul platinei care la $+1{,}0$ V se acoperă cu oxid, reacția de reducere poate avea loc fie pe suprafețe oxidate, fie pe suprafețe neoxidate.

2) Spre deosebire de hidrogen care are un singur intermediar (H_{ads}), în reacția oxigenului se formează un număr mare de intermediari astfel că această reacție implică un număr foarte mare de mecanisme de reacție care sînt greu de stabilit, mai ales că intermediarii sînt numai rareori stabili.

3) Impuritățile joacă un rol important în reacția electrodului de oxigen. În general aceste substanțe sînt oxidabile (H_2, H_2O_2, substanțe organice). Pentru a se evita contaminarea electrozilor cu aceste impurități existente în soluții sub formă de urme, este necesară preelectroliza soluțiilor de electrolit prin folosirea în instalația de preelectroliză a electrozilor de aur [39-41]. De asemenea, pentru a obține o apă lipsită de impurități este necesară pirodistilarea catalitică a acesteia în vederea îndepărtării prin oxidare a substanțelor organice.

4) Cea mai semnificativă diferență în comportare între hidrogen și oxigen este viteza extrem de mică a reacției oxigenului față de aceea a hidrogenului. Astfel curentul de schimb al reacției oxigenului pe electrozi de platină are valori de 10^{-10} A $\cdot$ cm^{-2} în medii acide față de valoarea curentului de schimb al reacției hidrogenului care este de 10^{-2} A $\cdot$ cm^{-2}, așa cum se observă mai jos:

$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$	$i_0\,(Pt) = 10^{-3}$ A $\cdot$ cm^{-2}
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftarrows 2H_2O$	$i_0\,(Pt) = 3 \cdot 10^{-10}$ A $\cdot$ cm^{-2}
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftarrows 2H_2O$	$i_0\,(Fe) = 4{,}3 \cdot 10^{-10}$ A $\cdot$ cm^{-2}
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftarrows 2H_2O$	$i_0\,(Ag) = 1{,}5 \cdot 10^{-9}$ A $\cdot$ cm^{-2}

[39] J. Appleby, *J. Electroanal. Chem.*, 27, 325 (1970).
[40] J. Appleby, *ibid.*, 24, 971 (1970).
[41] B. E. Conway, Kozlovska, *Anal. Chim.*, 45, 1331 (1973).

5) S-a constatat că în condiții practice (de exemplu în pilele cu combustibil) viteza scăzută a reacției oxigenului, conduce arareori la stabilirea potențialului de echilibru pe electrozi de platin și numai dacă se iau măsuri speciale. În general se observă potențiale de electrod în jurul valorii de 1,0 V sau chiar mai puțin, valoare ce corespunde în realitate unui potențial mixt, care la rîndul său este o consecință a reacției de reducere pe electrod a oxigenului precum și a reacțiilor de oxidare a impurităților prezente în soluție.

Din motivele arătate mai sus, reacția electrodului de oxigen este mult mai complexă și în consecință mult mai greu de studiat decît reacția electrodului de hidrogen. În consecință și rezultatele obținute pînă acum nu sînt complete și nu pot furniza o imagine completă a mecanismului

La electrodul de oxigen au loc două reacții principale : a) reacția anodică de degajare a oxigenului și b) reacția catodică de reducere a oxigenului. În continuare se vor prezenta caracteristicile principale ale acestor reacții.

2.2. *Reacția anodică de degajare (evoluție) a oxigenului.* Studiată de Bowden [42] în mediu acid încă din 1929 precum și de Hoar în 1933 [43] în mediu acid și alcalin, care au obținut pentru această reacție pante Tafel cu valoarea de $2{,}3 \times \frac{2RT}{F}$ mV. Bockris și Huq [44] reluînd mai tîrziu studiul asupra acestei reacții, au găsit o pantă Tafel de 2,3 RT/F. Folosind valorile numerelor stoechiometrice ei au elaborat un mecasnism pentru reacția de degajare și reacția de reducere a oxigenului, pornind de la presupunerea fundamentală că atît mecanismul cît și stadiul lent sînt aceleași atît pentru reacția anodică cît și pentru reacția catodică. Ei au arătat că, în condițiile staționare și presupunînd pentru intermediari adsorbția de tip Langmuir, cea mai probabilă reacție determinantă de viteză în mediu acid este :

$$4M + 4H_2O \rightarrow 4M - OH + 4H^+ + 4e \qquad \text{(VIII.2,2)}$$

$$4MOH \rightleftharpoons 4M + O_2 + 2H_2O \qquad \text{(VIII.2,3)}$$

spre deosebire de Hoar[43] care presupune că reacția determinantă de viteză este o reacție chimică într-un mecanism ce implică transferul simultan a 2 electroni.

Riddiford [45] reexaminînd în 1961 datele existente privitor la această reacție, a sugerat că atît în mediile acide cît și în mediile alcaline se poate aplica același mecanism :

$$2M + 2H_2O \rightarrow 2M{-}OH + H^+ + 2e \qquad \text{(VIII.2,4)}$$

$$2M{-}OH \rightarrow 2M{-}O + 2H^+ + 2e \qquad \text{(VIII.2,5)}$$

$$2M{-}O \rightleftharpoons 2M + O_2 \qquad \text{(VIII.2,6)}$$

în contradicție cu mecanismul Bockris-Huq.

---

[42] F. P. Bowden, *Proc. Roy. Soc.*, A 125, 446 (1929).
[43] T. P. Hoar, *Proc. Roy. Soc.*, A 142, 628 (1933).
[44] J. O'M. Bockris, A.K.M.S. Huq, *Proc. Roy. Soc.*, A 237, 277 (1956).
[45] Riddiford, *Electrochim. Acta*, 4, 170 (1961).

Viteza de reacție anodică pentru mecanismul Riddiford este exprimată de ecuația :

$$i = 2F \frac{k_1 k_2 \exp\,[(1-\alpha)F\varphi/RT]}{k_{-1}H^+ \exp\,[-F\varphi/RT] + k_2} \qquad \text{(VIII.2,7)}$$

iar pentru reacția inversă (catodică) viteza de reacție este exprimată de :

$$i = 2F \frac{k_{-1}k_{-2}\theta[H^+]^2 \exp[-(1-\alpha)F\varphi/RT]}{k_{-1}[H^+] \exp\,[-F\varphi/RT] + k_2} \qquad \text{(VIII.2,8)}$$

în care k_1, k_{-1} ; k_2, k_{-2} sînt constantele standard pentru reacțiile (VIII.2,4) și (VIII.2,5), într-o direcție și în direcție inversă ; θ gradul de acoperire cu oxigen adsorbit pe electrod.

Damjanovic [46] a arătat că dacă se ia în considerație adsorbția, Langmuir, mecanismul Riddiford nu este operant în soluții alcaline. În aceste condiții, cel mai probabil mecanism este cel propus de Krasilscikov [47] pentru electrozi de nichel :

$$M + OH^- \rightleftharpoons M{-}OH + e \qquad \text{(VIII.2,9)}$$

$$M{-}OH + OH^- \rightarrow MO^- + H_2O \qquad \text{(VIII.2,10)}$$

$$MO^- \rightleftharpoons MO + e \qquad \text{(VIII.2,11)}$$

$$2MO \rightleftharpoons 2M + O_2 \qquad \text{(VIII.2,12)}$$

Stadiul determinant de viteză este reacția (VIII.2,10) pînă la un potențial de 1,6 V în raport cu electrodul de hidrogen. Peste această valoare viteza de reacție este controlată de stadiul (VIII.2,9).

Damjanovic a efectuat studii detaliate asupra reacției de degajare a oxigenului pe iridiu și rhodiu ajungînd la concluzia că în mediu acid, mecanismul reacției este asemănător cu mecanismul Krasilscikov în mediu alcalin, și anume :

$$M + H_2O \rightarrow M{-}OH + H^+ + e \qquad \text{(VIII.2,13)}$$

$$M{-}OH \rightarrow MO^- + H^+ \qquad \text{(VIII.2,14)}$$

$$MO^- \rightleftharpoons MO + e \qquad \text{(VIII.2,15)}$$

$$2MO \rightleftharpoons 2M + O_2 \qquad \text{(VIII.2,16)}$$

Damjanovic a arătat că la supratensiuni mari, stadiul lent este reacția (VIII.2,13) iar la supratensiuni mici, reacția (VIII.2,14).

---

[46] A. Damjanovic, „Modern Aspects of Electrochemistry", editor J. O'M. Bockris, B. E. Conway, vol. 5, Plenum Press, N. Y., 1969, p. 369.
[47] A. J. Krasilscikov, *J.F.H.*, 37, 531 (1963).

Examinîndu-se datele privind supratensiunea de degajare a oxigenului la curent constant în mediu alcalin, s-a considerat că aceasta depinde de tăria legăturii M—OH. S-a arătat că stadiul cel mai lent pentru reacția globală la degajarea oxigenului pe diferite metale în mediu acid și probabil și în mediu alcalin este procesul de descărcare a apei :

$$M + H_2O \rightarrow M{-}OH + H^+ + e \qquad \text{(VIII.2,17)}$$

în care M este locul de adsorbție de pe electrod care în mod invariabil este acoperit de oxizi la supratensiuni mari. Este deci rezonabil ca în aceste circumstanțe să se considere tăria legăturii M—OH ca fiind de fapt tăria legăturii metal-hidroxid. S-a constatat că există o concordanță bună între valorile supratensiunii reacției de degajare a oxigenului și căldura de adsorbție care exprimă tăria legăturii metal-hidroxid, așa cum se poate vedea în figura VIII.1.

Au fost efectuate și studii privind energia de activare a reacției de degajare a oxigenului atît în mediu acid cît și în mediu alcalin. Astfel valorile energiei de activare prezentate de Bowden [42] pentru mediu acid sînt de ordinul a 13—14 kcal/mol iar cele ale lui Damjanovic [46] sînt de ordinul 11 kcal/mol. În mediu alcalin s-au obținut valori cuprinse între 8,3 și 25,3 kcal/mol dar cele mai de încredere date sînt cele ale lui Damjanovic care au valoarea de 15,5 kcal/mol.

Între diferitele studii privitoare la supratensiunea oxigenului nu există un acord complet, așa cum se poate observa din diferite lucrări monografice [46, 48–54]. Slaba reproductibilitate a rezultatelor privitor la supratensiunea oxigenului se datorește modificărilor în stările suprafeței catalizatorului sau formării filmelor de oxid de diferite compoziții. S-a arătat [50] că pe platină oxigenul nu se poate degaja pînă cînd nu se atinge potențialul de echilibru al cuplului $PtO|PtO_2$. Argumente asemănătoare s-au folosit și pentru celelalte metale arătîndu-se că oxigenul nu se dezvoltă pînă cînd potențialul electrodului nu este mai mare decît potențialul cuplului metal|oxid al metalului, sau, oxid inferior al metalului|oxid superior al me-

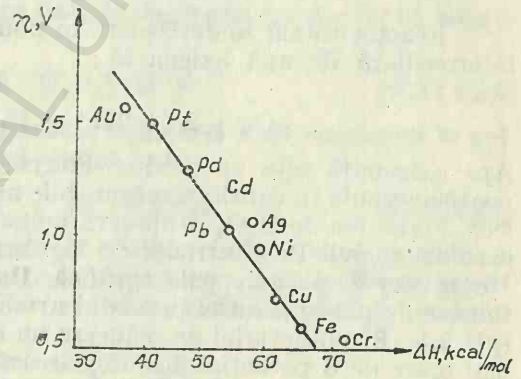


Fig. VIII.1 — Dependența supratensiunii oxigenului de căldura de adsorbție pe diferite metale.

[48] M. Breiter, „Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", editor P. Delahay, vol. 1, Interscience, N. Y., 1961, p. 12.
[49] J. P. Hoare, ibid, vol. 6, Interscience, N. Y., 1967, p. 201.
[50] J. P. Hoare, „Electrochemistry of Oxygen", Wiley, N. Y., 1968.
[51] J. P. Hoare, „Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", editor A. J. Bard, vol. II, Marcell Dekker, N. Y., 1974, p. 191.
[52] J. O'M. Bockris, J. Srinivasan, „Fuel Cells Their Electrochemistry", Mc Graw Hill, N. Y., 1969, p. 412.
[53] A. J. Appleby, *Catalysis Reviews*, 4, 221 (1970).
[54] A. J. Appleby, „Modern Aspects of Electrochemistry", editor J. O'M. Bockris, B. E. Conway, vol. 9, Plenum Press, N. Y., 1974, p. 369.

talului, atunci cînd există mai multe forme de oxid [55]. De aici se observă necesitatea studiului supratensiunii oxigenului pe electrozi catalitici oxidici care în cea mai mare parte sînt materiale semiconductoare. Studii pe asemenea electrozi sînt foarte puține. Se remarcă cele privitoare la electrozii de tip DSA care constau din titan acoperit cu oxid de ruteniu (RuO_2+TiO_2) [56], cele pe electrozi de titan acoperiți cu oxid de platin [57] și cele pe electrozi poroși de teflon acoperit cu catalizator oxidic de tip spinelic $NiCo_2O_4$ [55].

Acești autori [56,57] au arătat că pentru electrozii oxidici ai metalelor platinice și în mediu alcalin în condițiile unei adsorbții de tip Langmuir, mecanismul degajării oxigenului este asemănător cu cel propus de Krasilscikov pentru nichel în mediu alcalin.

În ceea ce privește electrozii poroși de teflon cu $NiCo_2O_4$ s-a studiat eficiența lor funcție de : microstructură, rezistență la coroziune, proprietăți catalitice și rezistență electrică.

2.3. *Reacția catodică de reducere a oxigenului.* Reacția de reducere catodică a oxigenului molecular dizolvat se întîlnește într-o serie întreagă de procese importante ca de exemplu reacțiile catodice din sursele electrochimice de energie electrică și coroziunea metalelor, prezentînd astfel o deosebită importanță practică.

Reacția totală de reducere a oxigenului este dată în medii acide de expresia :

$$O_2 + 4e + 4H^+ \rightarrow 2H_2O \qquad \text{(VIII.2,18)}$$

iar în medii neutre și alcaline de :

$$O_2 + 4e + 2H_2O \rightarrow 4OH^- \qquad \text{(VIII.2,19)}$$

Reacția totală se desfășoară în două etape bieletronice cu formarea intermediară de apă oxigenată :

$$O_2 + 2e + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 \xrightarrow{2e+2H^+} 2H_2O \qquad \text{(VIII.2,20)}$$

Apa oxigenată este un produs intermediar, termodinamic instabil și se poate acumula în cantități măsurabile numai ca urmare a unor cauze cinetice. Formarea de H_2O_2 se observă numai pe anumiți electrozi (Hg, Ag, Al, cărbune activ). Pe electrodul de Hg formarea a fost pusă în evidență de Heyrovsky [58] pe cale polarografică. Potențialul de reducere variază în funcție de pH-ul soluției în modul următor. În soluții slab acide și neutre (pH 2,1 — 8) potențialul de reducere nu depinde de pH. La pH cu valoare mai mare de 8 potențialul se deplasează spre valori mai negative. Datele experimentale de mai sus au fost exprimate în cazul pH-urilor medii prin următoarea relație :

$$i = k\,[O_2] \exp\left[-\frac{F\varphi}{2RT}\right] \qquad \text{(VIII.2,21)}$$

Din această relație se observă că viteza reacției la un anumit potențial este proporțională cu presiunea parțială a oxigenului asupra soluției,

[55] A. C. C. Tseung, S. Jasem, *Electrochim. Acta*, 22, 31 (1977).
[56] W. O'Grady, C. Iwakura, J. Huang, E. Yeager, Proc. of the Symposium on Electrocatalysis, editor M. W. Breiter, p. 286, The Electrochemical Society Inc., New Jersey (1974).
[57] O. Iwakura, K. Fukuda, H. Tamura, *Electrochim. Acta*, 21, 501 (1976).
[58] J. Heyrovsky, *Cas. Cesk. Lekarn*, 7, 242 (1927).

adică reacția se desfășoară într-un interval larg de presiuni după legile cinetice ale reacțiilor de ordinul întîi. Acest ordin de reacție a fost pus în evidență la Ag, Pt, Ni, Hg etc. La reacții heterogene acest ordin de reacție se observă atunci cînd concentrațiile superficiale sînt proporționale cu concentrațiile din volum, deci în cazul nostru concentrația de oxigen este mică și proporțională cu cea din masa soluției și că la stadiul lent al procesului participă molecule și nu ioni sau atomi de oxigen.

Ca urmare, stadiul lent este reprezentat de adiția electronului la molecula de oxigen cu formarea unui ion încărcat negativ, așa cum a arătat prima oară Krasilscikov [59]:

$$O_2 + e \rightleftharpoons O_2^- \qquad \text{(VIII.2,22)}$$

Anionul O_2^- foarte reactiv, reacționează, în medii acide, ușor cu H^+ și cu al doilea electron formînd apă oxigenată:

$$O_2^- + H^+ \rightleftharpoons HO_2 \qquad \text{(VIII.2,23)}$$

$$HO_2 + e \rightleftharpoons HO_2^- \qquad \text{(VIII.2,24)}$$

$$HO_2^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O_2 \qquad \text{(VIII.2,25)}$$

Se poate presupune că între ionul O_2^- și molecula de peroxid se stabilește un echilibru:

$$O_2^- + 2H^+ + e \rightleftharpoons H_2O_2 \qquad \text{(VIII.2,26)}$$

$$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2 \qquad \text{(VIII.2,27)}$$

În cazul unui potențial de echilibru dat, concentrația ionilor O_2^- în soluție este determinată de ecuația:

$$[O_2^-] = K\,[H_2O_2]/[H^+]^2 \qquad \text{(VIII.2,28)}$$

Al doilea stadiu de reducere a oxigenului, reducerea apei oxigenate la apă în soluții acide, constă în următorul stadiu lent:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \qquad \text{(VIII.2,29)}$$

Bagotski și Jablakova [60] au determinat ecuația cinetică corespunzătoare procesului de reducere a apei oxigenate ținînd seama de valoarea raportului $d\varphi/d\log i = 220-240$ mV, și a valorii coeficientului de transfer $\alpha = 0{,}25$:

$$i = K[H_2O_2]\exp\left[-\frac{F\varphi}{4RT}\right] \qquad \text{(VIII.2,30)}$$

Stadiul lent în procesul reducerii apei oxigenate este constituit de reacția de adiție a electronului la molecula apei oxigenate. Se presupune că adiția electronului este însoțită de scindarea simultană a moleculei în ioni și în radicali liberi de hidroxil:

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH + OH^- \qquad \text{(VIII.2,31)}$$

$$OH + e^- \rightleftharpoons OH^- \qquad \text{(VIII.2,32)}$$

---

[59] A. I. Krasilscikov, *J.F.H.*, **23**, 332 (1949); **26**, 216 (1952).
[60] V. S. Bagotski, I. E. Jablakova, *J.F.H.*, **27**, 1665 (1953).

Ionii OH^- reacționează mai departe cu H^+ și formează molecula de apă:

$$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O \qquad \text{(VIII.2,33)}$$

Mecanismul reducerii oxigenului prezentat mai sus, a fost sugerat de Krasilscikov [59] pentru argint și nichel și de Bagotski și Jablakova [60] pentru mercur.

În continuarea lucrărilor prezentate mai sus au fost efectuate încă numeroase altele, în care s-a pus în evidență formarea apei oxigenate ca intermediar în procesul de reducere a oxigenului. În discuția prezentată de Vetter [61], în care sînt sintetizate toate rezultatele obținute de diferiți cercetători pînă în 1965, se arată că, în general reacția de reducere a oxigenului are loc întotdeauna cu formarea intermediară a H_2O_2.

Studii interesante privind rolul jucat de apa oxigenată în reacțiile de reducere a oxigenului au fost efectuate de Davies, Clark și alții [62]. Ei au arătat folosind izotopul ^{18}O că în soluții alcaline și pe electrozi de carbon, oxigenul este transformat în apă oxigenată fără ruperea legăturilor O—O.

Damjanovic, Genshaw și Bockris [63–69] au stabilit rolul apei oxigenate în procesul de reducere a oxigenului, pe diferite metale nobile, folosind tehnica electrodului inel și disc rotativ. Studiile s-au făcut atît în soluții acide cît și în soluții alcaline.

În soluții de acid sulfuric purificat, valorile curentului de disc I_{disc} și ale celui de inel I_{inel} pentru o anumită viteză de rotire a discului sînt prezentate funcție de potențialul discului în figura VIII.2. Din figură se observă că I_{inel} este practic egal cu zero (ceea ce înseamnă că nu se formează H_2O_2) pînă la un potențial de 0,1 V în raport cu electrodul de hidrogen. La valori mai negative decît 0,1 V, curentul de disc I_{disc} scade iar cel de inel crește, suma lor fiind practic constantă. Analiza arată că la aceste potențiale scăzute, oxigenul este redus la apă și apă oxigenată în reacții paralele și la valoarea curentului de difuzie limită a oxigenului. La valori ale potențialului cuprins între 1,0 V și 0,1 V apa oxigenată nu se formează și astfel în acid sulfuric foarte pur, oxigenul este redus la apă printr-o reacție tetraelectronică fără formarea apei oxigenate ca produs intermediar. În acid sulfuric insuficient purificat, nu numai curentul de disc (vezi fig. VIII. 3) dar și curentul de inel are valori apreciabile pe un domeniu larg de potențial. Pentru acest caz s-au trasat curbe care exprimă dependența între raportul curentului de disc I_{disc}

---

[61] K. J. Vetter, „Electrochemical Kinetics", Academic Press, N. Y., 1967, p. 632—644.

[62] M. D. Davies, M. Clark, E. Yeager, F. Hovarka, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 56 (1959).

[63] A. Damjanovic, M. A. Genshaw, J. O'M. Bockris, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3761 (1966).

[64] A. Damjanovic, M. A. Genshaw, J. O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4057 (1966).

[65] A. Damjanovic, M. A. Genshaw, J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 466 (1967).

[66] M. A. Genshaw, A. Damjanovic, J. O'M. Bockris, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3722 (1967).

[67] A. Damjanovic, M. A. Genshaw, J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 1107 (1967).

[68] M. A. Genshaw, A. Damjanovic, J. O'M. Bockris, *J. Electroanal. Chem.*, **15**, 163 (1967).

[69] A. Damjanovic, M. A. Genshaw, J. O'M. Bockris, *J. Electroanal. Chem.*, **15**, 173 (1967).

și curentul de inel I_{inel} funcție de viteza de rotire a electrodului (vezi figura VIII. 4). Se obțin o serie de linii paralele, fiecare corespunzînd unei singure valori a potențialului de electrod. De aici rezultă că oxigenul este redus la apă oxigenată și apă în stadii paralele și că apa oxigenată nu este redusă cu viteză semnificativă la electrodul disc. Din

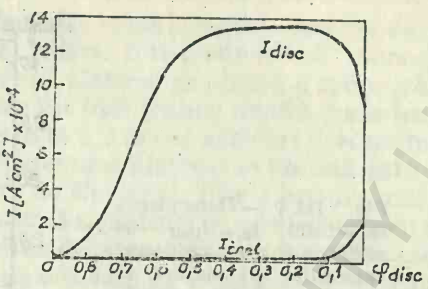


Fig. VIII.2 — Curenții de disc și inel pentru reducerea oxigenului de platină în soluții de H_2SO_4 de mare puritate.

figura VIII.3 se poate observa că valoarea curentului de disc I_{disc} este minimă la +0,3 V. Acest potențial corespunde potențialului sarcinii zero și deci implică o adsorbție maximă a unor impurități organice pe electrodul de platină. Această comportare arată că reducerea oxigenului este influențată de adsorbția competitivă a impurităților organice din acid.

În soluții alcaline oxigenul este redus prin două mecanisme [67] : unul în care oxigenul se reduce direct la apă și altul în care se formează ca intermediar apa oxigenată. În contrast cu mediile acide, în medii alcaline apa oxigenată este redusă pe electrodul disc la apă. Dependența raportului I_{disc}/I_{inel} față de viteza de rotire a electrodului inel și disc este arătată în figura VIII.5.

2.3.1. *Electrocataliza reducerii oxigenului.* Dezvoltarea surselor electrochimice de energie și în special a pilelor cu combustibil, pune problema unui electrod de oxigen eficace și economic. În acestă cerință practică rezidă importanța corelării proprietăților electrochimice și electrocatalitice ale electrozilor cu natura și starea suprafeței lor.

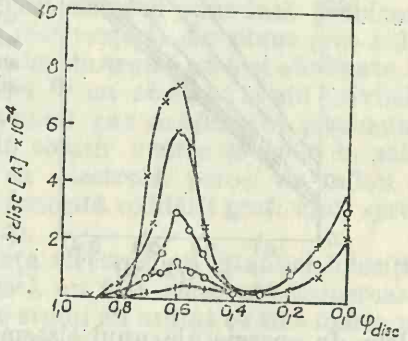


Fig. VIII.3. — Curenții de disc pentru reducerea oxigenului pe platină în soluții de H_2SO_4 insuficient purificat : (×)—inițial ; (o) — după 10 minute ; (+) — după 20 minute.

Una dintre caracteristicile cele mai importante ale studiilor din domeniul catalizei este punerea în evidență a stărilor de chemosorbție intermediară (între adsorbția fizică și chemosorbția puternică) cu energii de legătură sub 1eV [70,71].

[70] R. A. Bube, D. A. Dowden, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2912 (1938).
[71] F. C. Tompkins, *Z. Elektrochim.*, 56, 360 (1952).

Această slabă legătură a fost găsită la solide active[72]. Acestea sînt metale şi semiconductori de tip *d* care diferă de solidele *sp* prin aceea că au valenţe reziduale cu caracter *d*. Acestea produc o diminuare a energiei de activare, iar umplerea nivelelor *d* cu electroni determină formarea şi stabilitatea complecşilor superficiali.

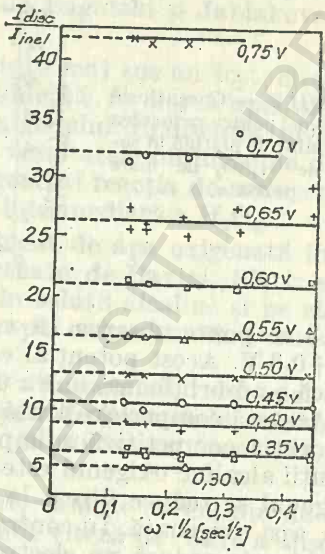


Fig. VIII.4. — Dependenţa raportului I_{disc}/I_{inel} de $\omega^{-1/2}$ pentru reducerea oxigenului pe platină în soluţii de H_2SO_4 insuficient purificat, la diferite valori ale potenţialului discului.

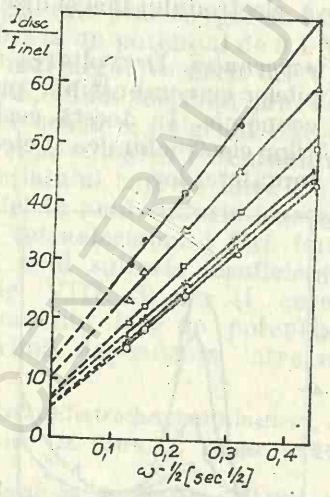


Fig. VIII.5. — Dependenţa raportului I_{disc}/I_{inel} de $\omega^{-1/2}$ pentru reducerea oxigenului pe platină în soluţii de KOH la diferite valori ale potenţialului de disc.

Nivelele de energie ale unui sistem de interfaţă care intervine în procesul transferului electronic sau de chemosorbţie, sînt în general următoarele : o orbitală superficială a electrodului, o orbitală liberă a solventului sau o combinaţie liniară solvent-electrod şi o configuraţie de cîmp complexant a ionilor ce reacţionează şi sfera sa de solvatare[73].

---

[72] D. A. Dowden, *J. Chem. Phys.*, **51**, 780 (1954).
[73] P. Schmidt, H. B. Mark, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965).

Solidele cu caracter de bandă *d* posedă importante proprietăți catalitice inclusiv pentru reacția de reducere a oxigenului. Între materialele cu activitate catalitică pentru reacția de reducere a oxigenului pot fi incluse metale (Ag, Pt, Ir, Rh, Ni etc.) și o serie de semiconductori oxidici mai ales oxizi de tip spinelic și tiospinelic, precum și unii semiconductori organici de tip chelatic, mai cunoscute fiind ftalocianinele de Fe, Co, Mn.

Activitatea catalitică a diferitelor metale pentru reacția de reducere a oxigenului a fost descrisă de Hoare într-o cunoscută monografie [50]. Acest cercetător a arătat că în cazul platinei se obține o reducere mai rapidă a oxigenului pe electrozi care au fost tratați anodic înaintea experiențelor. Explicația cea mai plauzibilă a acestei activări a suprafeței electrodului este aceea că prezența oxigenului dizolvat în platină prin procesul de anodizare, facilitează transferul de electroni. Într-o lucrare mai recentă Hoare [74] arată că activitatea catalitică a platinei ce conține oxigen dizolvat se poate explica pe baza modelului de aproximare a benzilor metalelor. Astfel, oxigenul dizolvat, generează o bandă $2p$ în aliajul Pt-O care interacționează cu benzile $5d$ și $6s$ ale platinei. Electronii vor ocupa banda $5d$ provocînd ridicarea nivelului Fermi al metalului în raport cu distribuția energiei speciilor adsorbite la suprafața electrodului. În consecință, este necesară o polarizare catodică mai redusă pentru a transfera electronii de la metal la speciile adsorbite la suprafața metalică fie prin tunelare cuantomecanică, fie prin trecerea unei bariere de energie.

În ceea ce privește filmul de oxid de platină, în general se acceptă că el constă din faze de oxid de platină a cărei stoechiometrie variază cu potențialul [75,76]. Diferitele compoziții ale acestor oxizi nu au fost definite complet cu toate eforturile depuse, astfel că pot fi luați în considerare următorii compuși Pt-O; PtO; $Pt(OH)_2$; $PtO \cdot 2H_2O$; $PtO_2 \cdot nH_2O$; PtO_3; PtO_4; Pt_3O_4 [50].

În dezvoltarea surselor electrochimice reîncărcabile de energie de tip metal-aer, cea mai importantă problemă a fost, și considerăm că încă mai este, aceea a obținerii unui electrod de oxigen ieftin și capabil să reducă și să descarce eficient oxigenul la temperatura camerei. În mod obișnuit se folosește în acest scop electrodul catalitic Ag|C mai ales pentru bateriile zinc-argint și cadmiu-argint. Acest electrod pune însă probleme la încărcarea bateriei deoarece nu are o rezistență la coroziune prea ridicată chiar în mediu alcalin. Asupra electrozilor de argint au fost efectuate numeroase studii [50] Grubitsch și Zlatanovici [77] au efectuat studii privind adsorbția oxigenului pe argint, arătînd că acest gaz se adsoarbe producînd un grad de acoperire maximă de 0,25 în soluții neutre și 0,075 în soluții acide. Vassie și Tseung [78] au arătat că electrozii poroși de teflon grafitat și argint au o viață relativ scurtă datorită oxidării grafitului, spre deosebire de electrozii de teflon platinați.

Ținînd seama de importanța electrozilor catalitici folosiți în sursele electrochimice de energie electrică au fost efectuate numeroase cercetări pe electrozi de tip oxidic. Aceste studii au arătat că sînt foarte promițători din acest punct de vedere, mai ales în medii alcaline, următorii cataliza-

---

[74] J. P. Hoare, *Electrochim. Acta*, **20**, 267 (1975).
[75] T. Biegler, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.*, **20**, 73 (1969).
[76] V. I. Lukianiceva, V. S. Bagotski, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **155** 160 (1964).
[77] von H. Grubitsch V. Zlatanovic, *Electrochim. Acta*, **20**, 731 (1975).
[78] P. R. Vassie, A. C. C. Tseung, *Electrochim. Acta*, **20**, 759, 763 (1975).

tori : oxidul de nichel litiat [79-81] spineli de tip cobalt și nichel-cobalt de compoziția Co_3O_4 și $NiCo_2O_4$ [82-85], tiospineli de compoziția Co_3S_4 [86,87], cobaltit de lantan [88], bronzuri de sodiu-wolfram de compoziția $Na_{0,6}WO_3$ [89], oxidul de ruteniu RuO_2 [55]. Studiile întreprinse asupra tuturor acestor oxizi au arătat că eficiența lor catalitică depinde de structură care la rîndul ei depinde de modul de preparare. De asemenea s-a constatat că obținerea oxizilor prin descompunere termică a unor săruri este una din căile cele mai sigure de obținere a unor catalizatori eficace și că pentru a obține electrozi oxidici eficace și economici este necesar ca aceștia să aibă o rezistivitate electrică relativ mică, adică acești oxizi să aibă un caracter semiconductor. Conductivitatea electrică de valoare corespunzătoare se obține mai ales la electrozi oxidici poroși pe suport poros de teflon cu inserție de sită de nichel pentru care ea are valoarea maximă de 10—15 Ωcm. Un alt parametru important pe care trebuie să-l aibă un electrod economic pentru pile electrice, este rezistența la coroziune mai ales la valorile ridicate ale potențialului de degajare a oxigenului. Ținînd seama de aceste caracteristici, Tseung și Jasem [55] au arătat că foarte puțini oxizi pot fi utilizați ca electrozi eficace și economici. În tabelul VIII.4 sînt prezentați cîțiva asemenea oxizi cu proprietățile lor, așa cum au fost descriși în lucrarea suscitată. Din tabel se observă că este dificil să se găsească un set de oxizi care să satisfacă toate cerințele impuse pentru realizarea unui electrod de oxigen eficace și economic. Dintre aceștia remarcăm cuplul oxizilor spinelici de cobalt și nichel. De asemenea s-a arătat că un cuplu satisfăcător poate fi TiO_2-RuO_2 care de altfel se folosește și la electrozii de tip DSA folosiți la obținerea clorului (vezi subcapitolul privitor la electrozii de halogen).

TABELUL VIII.4

PROPRIETĂȚILE OXIZILOR SEMICONDUCTORI

Oxidul	Conductivitatea electrică	Rezistența la coroziune la pH 14	Reducerea oxigenului	Potențialul față de e·n·H_2 volți
$La\|La_2O_3$	scăzută	bună	slabă	−2,069
$Ti_2O_3\|TiO_2$	scăzută	bună	slabă	−0,556
$Mn_2O_3\|MnO_2$	medie	potrivită	medie	+1,014
$Co_3O_4\|Co_2NiO_4$	bună	bună	bună	+1,4
$Ni_2O_3\|NiO_2$	slabă	bună	slabă	+1,434
$RuO_2\|RuO_4$	bună	slabă	bună	+1,387
$Rh_2O_3\|RhO_2$	bună	îndoelnică	bună	+1,73
$PdO_2\|PdO_3$	bună	bună	bună	+2,03
$Ir_2O_3\|IrO_2$	bună	slabă	bună	+0,93
$PtO\|PtO_2$	bună	bună	bună	+1,7
$AgO\|Ag_2O_3$	bună	slabă	bună	+1,57
$Au_2O_3\|AuO_2$	bună	nesigură	slabă	+2,63

79) F. T. Bacon, „Fuel Cell", editor G. J. Young, Reinhold, N. Y., 1960, p. 51.
80) A. C. C. Tseung, B. S. Hobbs, A. D. C. Tautram, *Electrochim. Acta*, **15**, 473 (1970).
81) H. L. Bevan, A.C.C. Tseung, *Electrochim. Acta*, **19**, 201 (1974).
82) G. Feuillade, R. Coffre, G. Outhier, *Ann. radioelectr.*, **21**, 105 (1966).
83) H. G. Oswin 2-ème Jour. Intern. des études des piles à combustible, p. 321, Bruxelles (1967).
84) W. Y. King, A. C. C. Tseung, *Electrochim. Acta*, **19**, 485, 493 (1974).
85) V. S. Bogațky. N. A. Shumilova, E. I. Khrușceva, *Electrochim. Acta*, **21**, 919 (1977)
86) H. Behret, H. Binder, W. Clauberg, G. Sandstede, *Electrochim. Acta*, **23**, 1023 (1978)
87) H. Behret, H. Binder, W. Clauberg, G. Sandstede, *Electrochim. Acta*, **23**, 1023 (1978).
88) D. B. Meadowcroft, *Nature (London)*, **226**, 847 (1970).
89) D. B. Sepa, A. Damjanovic, J. O'M. Bockris, *Electrochim. Acta*, **12**, 746(1967).

În afara metalelor nobile, a aliajelor lor, precum și a electrozilor oxidici menționați mai sus, se pot considera catalizatori pentru reacția de reducere a oxigenului și unii chelați organici macrociclici de tip N_4 [90-100] precum și carbonul activ activat [101,102].

Deoarece electrocataliza poate fi puternic influențată de caracteristicile de coordinare a substratului, înconjurarea unui atom metalic cu grupe donoare de electroni va schimba atît stereochimia cît și caracteristicile de coordinare a metalului și deci și activitatea sa catalitică.

Operînd în condiții experimentale diferite, diverși cercetători au comparat activitatea catalitică a ftalocianinelor de fier, cobalt, nichel și cupru, față de reacția de reducere a oxigenului. În toate cazurile ordinea activității este următoarea : Fe > Co > Ni > Cu, atît în medii acide cît și în medii alcaline. Kozawa și colaboratorii [94] au arătat că ftalocianina ferică depusă pe suport conductor de grafit are în mediu alcalin o activitate catalitică comparabilă cu cea a platinei platinate. În mediu de acid fosforic activitatea este scăzută numai după mai multe cicluri de polarizare. Suprafețele formate electroforetic constînd din ftalocianină depusă pe negru de acetilenă de suprafață mică, s-au dovedit a fi mai active decît acelea care aveau ca suport carbon activ de suprafață mare.

Unii autori [93-95] au interpretat proprietățile catalitice ale ftalocianinelor cu ajutorul teoriei orbitalelor moleculare. Ei au arătat pe această bază, că electrocataliza se situează în prima etapă a reducerii oxigenului, fiind favorizată de stabilirea unei duble legături $\sigma-\pi$ donor-acceptoare între orbitalele *dxz*, *dyz* și dz^2 ale ionului central pe de o parte, cu orbitalele π^* ale moleculei de oxigen pe de altă parte. Pentru unii autori [95], configurația optimă a locurilor de adsorbție este $(dxy)^2\ (dxz\ dyz)^2\ (dz^2)^1$, pe cînd pentru alții [93] orbitalele *dxz dyz* trebuie să fie completate, iar orbitala dz^2 rămîne liberă.

Reducerea fotoelectrochimică a oxigenului în regiunea vizibilului pe electrozi de ftalocianină în mediu fosfatic a fost făcută de Magner și Savy [100]. Ei au arătat că fotocurenții depind de presiunea parțială a oxigenului și că ei trec printr-un maxim funcție de supratensiunea aplicată, în mediu acid, pe cînd în mediu alcalin cresc continuu pînă la o valoare limită de difuzie. Trebuie atras atenția că fotocelulele construite cu electrozi de ftalocianine nu depășesc un randament cuantic mai mare de 1 %.

Carbonul activ s-a dovedit a fi destul de eficient pentru reducerea oxigenului în mediu alcalin în pile cu combustibil sau în pile metal-aer [101,102].

Din punct de vedere fundamental, electrozii de cărbune activ sînt foarte puțin studiați din cauza dificultății interpretării datelor experi-

---

[90] R. Jarinski, *Nature*, **201**, 1212 (1964).
[91] H. Jahnke, *Ber. Bunsenges.*, **72**, 1053 (1968).
[92] F. Beck, W. Dammert, J. Heiss, H. Hiller, R. Polster, *Z. Natur.*, **28**, 1009 (1973).
[93] H. Alt, H. Binder, G. Sandstede, *J. Catalysis*, **28**, 8 (1973).
[94] A. Kozawa, V.E. Zilionis, R. I. Brodd, R. A. Powers, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1470 (1970).
[95] M. Savy, P. Andro, C. Bernard, G. Magner, *Electrochim. Acta*, **19**, 191 (1973).
[96] M. Savy, P. Andro, C. Bernard, *Electrochim. Acta*, **19**, 403 (1974)
[97] M. Savy, C. Bernard, G. Magner, *Electrochim. Acta*, **20**, 383 (1975).
[98] A. J. Appleby, M. Savy, *Electrochim. Acta*, **21**, 567 (1976).
[99] A. J. Appleby, M. Savy, *Electrochimn. Acta*, **22**, 1215 (1977).
[100] G. Magner, M. Savy, *Electrochim. Acta*, **23**, 669 (1978).
[101] J. Marba, *Coll. Czech. Chem. Commun*, **31**, 715 (966).
[102] H. Böhm, *Wiss. Ber. A.E.G. Telefunken*, **43**, 241 (1970).

mentale obținute cu electrozi poroși. Menționăm dintre aceste puține lucrări pe cea a lui Appel și Appleby [103], în care, folosind tehnica electrodului inel și disc rotativ au arătat că în medii alcaline oxigenul este redus pe electrozi de cărbune activ la H_2O_2 și H_2O în reacții ce au loc pe zone diferite. Stadiul determinant de viteză este o primă reacție de transfer electronic pe molecula de oxigen care este independentă de pH :

$$O_2 + e \rightarrow O^-_{2\,ads} \qquad \text{(VIII.2,34)}$$

urmată de :

$$O^-_{2\,ads} + H_2O + e \rightarrow O_2H^- + OH^- \qquad \text{(VIII.2,35)}$$

3. REACȚIA ELECTRODULUI DE HALOGEN

Reacția generală a electrodului de halogen (X) poate fi formulată astfel :

$$2X^- \rightleftharpoons X_2 + 2e \qquad \text{(VIII.3,1)}$$

Ea poate avea loc în soluții apoase de electrolit sau în săruri topite.

Potențialul normal al electrozilor de halogen în soluții apoase la 25°C sînt prezentate mai jos :

$$F^- - e \rightleftharpoons 1/2\,F_2 \qquad \varphi^0 = +2{,}85\ V \qquad \text{(VIII.3,2)}$$

$$Cl^- - e \rightleftharpoons 1/2\,Cl_2 \qquad \varphi^0 = +1{,}358\ V \qquad \text{(VIII.3,3)}$$

$$Br^- - e \rightleftharpoons 1/2\,Br_2 \qquad \varphi^0 = +1{,}085\ V \qquad \text{(VIII.3,4)}$$

$$I^- - e \rightleftharpoons 1/2\,I_2 \qquad \varphi^0 = +0{,}536\ V \qquad \text{(VIII.3,5)}$$

Aceste valori arată că din punct de vedere termodinamic este posibil ca în soluții apoase reacția de degajare a halogenului să fie însoțită de reacția de degajare a oxigenului. De aceea, în soluții apoase trebuie să fie luat în considerare la determinarea potențialului normal al halogenului și atacul halogenului liber cu formare de ioni de tipul XO_3^-.

Între electrozii de halogen, cel mai important din punct de vedere practic este clorul. Din acest motiv asupra lui au fost îndreptate și studiile teoretice cele mai intense și numeroase. De aceea el va fi prezentat ca principalul electrod de halogen în cele ce urmează.

3.1. *Electrodul de clor.* Reacția electrodului de clor este exprimată sub forma :

$$2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e \qquad \text{(VIII.3,6)}$$

Ea este o reacție electrochimică heterogenă catalizată de diferite metale, iar mecanismul său prezintă o mare asemănare cu mecanismul reacției electrodului de hidrogen.

Reacția a fost studiată de multă vreme. Astfel Chang și Wick [104] au efectuat măsurători de polarizare staționară anodică și catodică pe platin și iridiu. Bazați pe curbele Tafel obținute, ei au propus un mecanism în

[103] M. Appel, A. J. Appleby, *Electrochim. Acta*, **23**, 1243 (1978).
[104] F. T. Chang, H. Wick, *Z. phys. chem.*, **47**, 448 (1939).

care reacția determinantă de viteză este descărcarea lentă identificată ca o reacție de tip Volmer:

$$Cl^- \rightarrow Cl_{ads} + e \qquad \text{(VIII.3,7)}$$

Mai tîrziu, Frumkin și Tedoradze [105] au efectuat cercetări asupra reacției de ionizare catodică a Cl_2. Folosind un electrod disc rotativ de platină, ei au arătat că ordinul de reacție al acestei reacții în raport cu Cl_2 și cu Cl^- este egal cu unu și respectiv zero, iar numărul stoechiometric al stadiului lent este egal cu doi. Bazați pe aceste date ei au arătat că reacția generală decurge după următoarea schemă:

$$Cl_2 + e \rightarrow Cl_{ads} + Cl^- \quad \text{reacție de tip Heyrovsky} \qquad \text{(VIII.3,8)}$$

$$Cl_{ads} + e \rightarrow Cl^- \quad \text{reacție de tip Volmer} \qquad \text{(VIII.3,9)}$$

În acest model curenții de schimb au valori comparabile pentru ambele etape, iar reacția (VIII.3,8) este determinantă de viteză.

Llopis și Vazquez[106] au arătat că mecanismul reacției studiate de Frumkin și Tedoradze este influențat de adsorbția oxigenului la electrod prin micșorarea corespunzătoare a curentului de schimb.

Studii mai aprofundate privind influența oxigenului asupra reacțiilor electrodului de clor au fost întreprinse de lord Wynne-Jones și colaboratorii [107]. Ei au arătat că formarea și reducerea clorului pe un electrod de platină sînt inhibate de oxidul care se formează pe suprafața sa.

Cantitatea de oxid și de clor adsorbit depinde de pretratamentul electrodului (ei au efectuat tratamente electrochimice ale suprafeței electrodului prin polarizări anodice la valori ale potențialului egale cu + 0,9 V și 1,6 V, timp de 60 s și respectiv 10 s.)

Creșterea cantității de oxid pe suprafața electrodului de platină reduce viteza de reducere a clorului la potențial constant și de asemenea produce o scădere a coeficientului de transfer. Efectul inhibitor al suprafeței oxidate este atribuit descreșterii suprafeței libere precum și creșterii energiei libere standard a adsorbției intermediarilor.

Toshima și Okaniwa [108] au determinat prin metoda tranzienților potențiostatici anodici ordinul de reacție în raport cu ionul Cl^- a reacție de degajare a clorului, arătînd că acesta este egal cu unitatea, iar pe baza acestă au tras concluzia că studiul lent este reacția de descărcare a ionului Cl^-.

Yokoyama și Enyo [109] au studiat mecanismul reacției electrodului de clor pe electrozi lucioși de Pt, Ir și Rh atît în domeniul catodic cît și în domeniul anodic, considerînd că mecanismele pot fi diferite la polarizări diferite (anodice sau catodice).

Folosind tehnica tranzienților galvanostatici, ei au obținut curbe de polarizare anodice și catodice pentru diferite concentrații ale ionilor Cl^-

---

[105] A. N. Frumkin, G. Tedoradze, *Z. Elektrochem.*, 62, 251 (1948).

[106] I. Llopis, M. Vazquez, *Electrochim. Acta*, 8, 163 (1963).

[107] T. Dickinson, R. Greff, lord Wynne-Jones, *Electrochim. Acta*, 14, 467 (1969).

[108] S. Toshima, H. Okaniwa, Extended abstracts of the 17 th CITCE meeting, Tokyo, p. 211 (1966).

[109] R. Yokoyama, M. Enyo, *Electrochim. Acta*, 15, 1921 (1970).

sau diferite presiuni ale clorului, așa cum se poate observa în figura VIII.6. Pe baza acestor curbe au determinat ordinul de reacție în raport cu Cl_2 sau Cl^-. De asemenea, folosind o metodă originală bazată pe analiza curbelor densitate de curent-potențial au stabilit următoarele mecanisme de reacție pentru cele trei metale studiate.

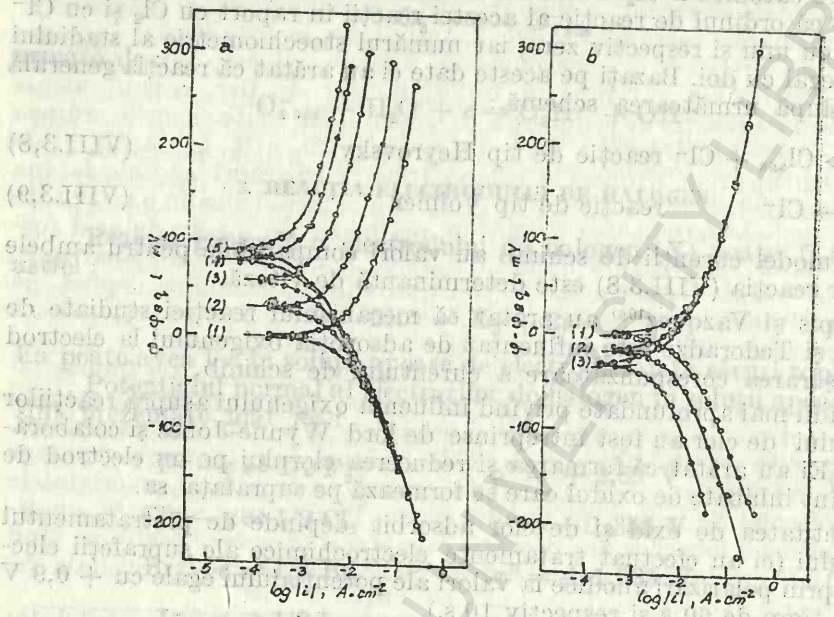


Fig. VIII.6. — *a*) Dreptele Tafel obținute pentru reacția electrodului de clor pe platină în soluție de H_2SO_4 2 N conținînd Cl^- la diferite activități și sub presiune de Cl la o atm la 25°C : (*1*) 0,20 ; (*2*) 0,062 ; (*3*) 0,021 ; (*4*) 0,0092 ; (*5*) 0,0060 f_1HCl. f_1 este coeficientul de activitate a Cl^- în soluție de HCl 0,20 N (cu H_2S_4 2 N). *b*) Dreptele Tafel ale electrodului de clor pe electrod de platină în soluții HCl 0,2 N + H_2SO_4 2 N la diferite presiuni ale clorului la 25°C : (*1*) 1 ; (*2*) 0,288 ; (*3*) 0,0891 atm p_{Cl_2}.

Pe Pt, în domeniul polarizării anodice, la presiunea clorului de 1 atm, secvența stadiilor este următoarea :

$$Cl^- \rightarrow Cl_{ads} + e \qquad \text{(VIII.3,10)}$$

$$Cl_{ads} + Cl_{ads} \rightleftharpoons Cl_2 \text{ reacție de tip Tafel} \qquad \text{(VIII.3,11)}$$

Pentru platină în domeniul polarizării catodice la valori ale potențialului de polarizare cu 100 mV mai mari decît potențialul de echilibru, mecanismul este schimbat :

$$Cl^- \rightleftharpoons Cl_{ads} + e \qquad \text{(VIII.3,12)}$$

$$Cl_{ads} + Cl_{ads} \rightarrow Cl_2 \qquad \text{(VIII.3,13)}$$

din care se observă că reacția Tafel de recombinare a adatomilor de clor este determinantă de viteză.

Pe iridiu, în domeniul polarizării anodice mecanismul corespunde secvenței:

$$Cl^- \rightarrow Cl_{ads} + e \qquad \text{(VIII.3,14)}$$

$$Cl_{ads} + Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + e \qquad \text{(VIII.3,15)}$$

În domeniul polarizării catodice, reacția Heyrovsky devine determinantă de viteză.

Pe rhodiu nu au putut fi obținute rezultate concludente care să permită stabilirea mecanismului de reacție.

Din cele arătate mai sus, se poate trage concluzia că în timpul electrolizei unei soluții de clorură, se formează clor prin oxidarea anodică a ionului Cl^-, iar această formare de clor poate avea loc fie după un mecanism Volmer-Tafel:

$$Cl^- \rightleftharpoons Cl_{ads} + e\,;\ Cl_{ads} + Cl_{ads} \rightarrow Cl_2 \qquad \text{(VIII.3,16)}$$

fie după un mecanism Volmer-Heyrovsky:

$$Cl^- \rightleftharpoons Cl_{ads} + e\,;\ Cl^- + Cl \rightarrow Cl_2 + e \qquad \text{(VIII.3,17)}$$

Ecuațiile teoretice între densitatea de curent i, supratensiune și gradul de acoperire au fost stabilite de către Wynne-Jones și colaboratorii[107] precum și de Janssen și colaboratorii [110,111]. În acord cu acești din urmă cercetători, viteza de degajare a clorului după mecanismul Tafel este exprimată de relația:

$$v_T = \frac{i_0 T}{F} \frac{0^2}{0_r^2} \qquad \text{(VIII.3,18)}$$

În care 0 este gradul de acoperire cu clor atomic la o polarizare dată, iar 0_r gradul de acoperire cu clor atomic la potențialul de echilibru.

0 poate fi calculat pornind de la relația:

$$-\frac{d0}{dt} = 2\,k_T\,0^2 \qquad \text{(VIII.3,19)}$$

în care t este timpul după întreruperea curentului de polarizare, iar k_T constanta de reacție a reacției Tafel. Prin integrarea ecuației (VIII.3,19) se obține:

$$0 = \frac{0_0}{1 + 2k_T\,0_0 t} \qquad \text{(VIII.3,20)}$$

în care 0_0 este egal cu 0 la $t = 0$.

În continuare, dacă se consideră că reacția Volmer este rapidă în mecanismul Volmer—Tafel, viteza reacției (Volmer) catodice este egală cu viteza reacției (Volmer) anodice și ca urmare 0 este exprimat de relația:

$$0 = \frac{1}{1 + [(1 - 0_r)/0_r] \exp\left[-\frac{F\eta_n}{RT}\right]} \qquad \text{(VIII.3,21)}$$

---

110) L. J. J. Janssen, I. G. Hoogland, *Electrochim. Acta.* 15, 941 (1970).

111) L. J. J. Janssen, L. M. C. Starmans, J. G. Visser, E. Barendrecht, *Electrochim. Acta*, 22, 1093 (1977).

în care θ_r este gradul de acoperire la echilibru, iar η_n supratensiunea la circuit deschis după decuplare ($\varphi_n - \varphi_r$).

Dacă $\theta_r \ll 1$ atunci, la supratensiuni mici θ devine:

$$\theta \approx \theta_r \exp\left[\frac{F\eta_n}{RT}\right] \qquad \text{(VIII.3,22)}$$

Din ecuațiile (VIII.3,20) și (VIII.3,22) rezultă:

$$\eta_n = -\frac{RT}{F}\ln\left[2k_T\,\theta_r\,t_n + \frac{\theta_r}{\theta_0}\right] \qquad \text{(VIII.3,23)}$$

În cazul mecanismului Volmer—Heyrovsky, atunci cînd reacția Heyrovsky este determinantă de viteză și cînd la suprafața electrodului este prezent numai clorul atomic, viteza de descreștere a gradului de acoperire θ este exprimată de relația:

$$-\frac{d\theta}{dt_n} + 2\,k_H\,\theta \exp\left[\frac{\alpha_H F\,\eta_n}{RT}\right] \qquad \text{(VIII.3,24)}$$

unde k_H este constanta de viteză a reacției Heyrovsky, iar α_H coeficientul de transfer pentru reacția Heyrovsky. Atunci cînd $\theta_r \ll 1$, se poate calcula θ la supratensiuni mici cu ajutorul ecuației (VIII.3,22). Substituind pe θ din (VIII.3,22) în (VIII.3,24) și în continuare integrînd și rearanjînd se obține:

$$\eta_n = -\frac{RT}{\alpha_n F}\ln\left[2k_H\,t_n + \exp\left(-\frac{\alpha_H F\,\eta_{n(0)}}{RT}\right)\right] \qquad \text{(VIII.3,25)}$$

în care $\eta_{n(0)}$ este η_n la $t = 0$.

Dacă clorul atomic este prezent în masa materialului anodic, el va difuza din acest material pentru a se recombina și a forma astfel clor molecular. Difuzia clorului atomic s-a calculat [78] pornind de la ecuația a doua a lui Fick rezolvată pentru o singură dimensiune și în condiții inițiale și limită corespunzătoare.

Pentru obținerea industrială a clorului se folosesc de multă vreme anozi de grafit în celulele cu mercur sau în celulele cu diafragmă.

În ultimii ani au fost introduși în industria clorosodică anozi metalici cu o deosebit de bună activitate catalitică pentru reacția de descărcare a clorului [112–114]. Acești anozi metalici denumiți anozi dimensionali stabili (DSA) constau dintr-un suport metalic pasiv, de exemplu titan, acoperit cu un film de oxid al metalelor platinice, în special oxid de ruteniu (RuO_2) în amestec cu oxidul de titan TiO_2. Caracteristica principală a electrozilor de tip DSA este aceea că au o viață mai lungă și mai ales clorul, se degajă cu o supratensiune mult mai mică decît pe electrozi de grafit. În figura VIII.7 se prezintă curbele Tafel pentru reacția de descărcare a clorului pe diferiți electrozi metalici și pe grafit [114] din care se poate reține valoarea extrem de redusă a supratensiunii clorului pe electrozii catali-

---

[112] O. De Nora South African Pat 68/7371, 68/7482 1968; *Chemie Ingr. Tech.*, 42, 222 (1970).

[113] K. Hoas, P. Schmittinger, *Electrochim. Acta*, 21, 1115 (1976).

[114] „Industrial electrochemical processes", editor A. T. Kuhn, Elsevier Publ. corp., Amsterdam, 1971.

tici chiar la valori mari ale curentului de electroliză (10—30 kA/m²). Din cele prezentate mai sus reise clar necesitatea cunoașterii proprietăților electrochimice atît ale electrozilor de grafit cît și ale celor de tip DSA.

O sinteză a rezultatelor mai recente privitoare la proprietățile fizico-chimice ale electrozilor de grafit aparține lui Pauzer și Elving [115]. Astfel

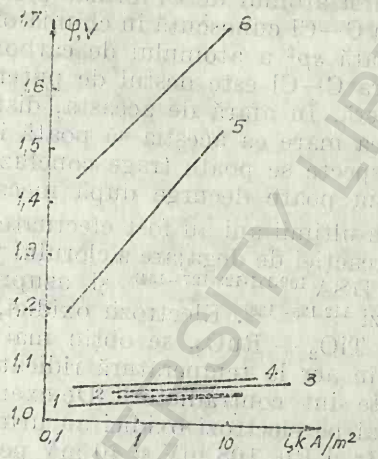


Fig. VIII.7. — Dreptele Tafel de descărcare a clorului pe diferiți electrozi în soluție de NaCl 22%, acidulată și curgătoare la temperatura de 70°C: (1) ruteniu; (2) oxid de ruteniu pe titan; (3) strat de 70/30 Pt/Ir depus pe titan; (4) platină depusă termic pe titan; (5) grafit; (6) platină electrodepusă pe titan.

s-a constatat că electrozii de grafit folosiți la electroliza industrială a NaCl produc o colorare a soluției de saramură în timpul electrolizei, care s-a stabilit că se datorește formării acizilor piromelitici de formula $C_{10}H_5OCl$. De asemenea, prezența sulfatului în saramură produce o oxidare mai rapidă precum și o coroziune mai accelerată a grafitului.

Comportarea electrochimică și mecanismul degajării clorului pe electrozi de grafit au fost studiate de mai mulți cercetători [114–126] și mai ales de Janssen și Hoogland [116–120]. Acești autori au arătat că formarea clorului pe anozi de grafit are loc după un mecanism Volmer—Heyrovsky:

$$Cl^- \rightleftharpoons Cl_{ads} + e \qquad \text{(VIII.3,26)}$$

$$Cl^- + Cl_{ads} \rightarrow Cl_2 + e \qquad \text{(VIII.3,27)}$$

Pentru grafit îmbătrînit stadiul lent este reacția Heyrovsky, iar pentru grafit nou este vorba de un mecanism Volmer—Heyrovsky. De asemenea ei au confirmat și rezultatele altor cercetători [121,122] și anume că electrozii de grafit au suprafața oxidată sau au cel puțin oxigen chemosorbit, ceea ce conduce la încetinirea vitezei reacției de degajare a clorului. La potențiale de polarizare mici, acoperirea cu oxigen este redusă. La potențiale de polarizare ridicate, pe suprafața electrozilor de grafit se formează un

[115] R. E. Pauzer, P. J. Elving, *Electrochim. Acta*, 20, 635 (1975).
[116] L. J. J. Janssen, J. G. Hoogland, *Electrochim. Acta*, 14, 1097 (1969).
[117] L. J. J. Janssen, J. G. Hoogland, *Electrochim. Acta*, 15, 339 (1970).
[118] L. J. J. Janssen, J. G. Hoogland, *ibid.*, 15, 941 (1970).
[119] L. J. J. Janssen, J. G. Hoogland, *ibid.*, 15, 1667 (1970).
[120] L. J. J. Janssen, *Electrochim. Acta*, 19, 257 (1974).
[121] M. Rosen, Ph. D. Dissertation University of Mülingan (1968).
[122] M. R. Tarasevich, F. Z. Sabirov, B. I. Lentsner, L.L. Knots, *Sov. Electrochem.* 7, 566 (1971).
[123] T. Arikado, C. Iyakura, H. Tamura, *Electrochim. Acta*, 23, 9 (1978).
[124] L. I. Kristialik., Z. A. Rotenberg, *J.F.H.*, 39, 328 (1965).
[125] R. G. Ehrenberg, L. I. Kristialik, *Electrochimia*, 4, 923 (1968).
[126] F. Hime, M. Yasuda, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 1289 (1974).

film anodic de oxid. Ei au arătat că în acest caz este posibilă formarea intermediarului de tip Cl—O în procesul degajării clorului. Arikado, Iwakura și Tamura [131] au arătat că deocamdată nu este clar cum ionul de clor poate să interacționeze cu suprafața electrodului de grafit dar se poate presupune că legătura între atomul de carbon de la suprafața electrodului și atomul de Cl format prin transfer electronic este similară cu legătura C—Cl cunoscută în chimia organică (adică legătura între orbitala hibridizată sp^2 a atomului de carbon și orbitala p a atomului de clor). Legătura C—Cl este destul de puternică deoarece orbitala G* (sp^2-p_z) este liberă. În afară de aceasta, distanța dintre atomii de Cl adiacenți este prea mare ca aceștia să poată interacționa. Ținînd seama de aceste două aspecte se poate trage concluzia că reacția de descărcare a Cl_2 pe grafit nu poate decurge după mecanismul Volmer—Tafel.

În ultimii ani au fost efectuate numeroase cercetări asupra mecanismului reacției de degajare a clorului pe electrozi de metale nobile și de tip oxidic DSA [109,111,123,127–134] și asupra modului de preparare a acestor electrozi [112,135–138]. Electrozii oxidici, în special electrozii de titan acoperiți cu $TiO_2 + RuO_2$, se obțin mai ales prin descompunerea termică a $RuCl_3$ în aer la temperatură ridicată (500°C). Rezultatele experimentale obținute sînt contradictorii. De exemplu, pantele Tafel determinate experimental pe electrozi oxidici au următoarele valori: 32 mV, pentru oxizi de Ti, Ir și Ru, 108 mV și 40 mV pentru RuO_2 depus sub formă de strat și 35 mV pentru $RuO_2 + TiO_2$ depuși sub formă de strat. Aceste valori variate se datoresc atît compoziției diferite a electrozilor cît și tratamentului fizico-chimic al electrodului, ceea ce este caracteristic pentru electrozii cu activitate catalitică.

Din punctul de vedere al mecanismului de reacție, pantele Tafel teoretice de 40 mV sînt caracteristice mecanismului Volmer — Heyrovsky în care etapa lentă este reacția Heyrovsky, iar pantele de 30 mV sînt caracteristice mecanismului Volmer—Tafel cu reacția Tafel etapă lentă [111].

Sintetizînd diferite rezultate experimentale Arikado și colaboratorii [123] au arătat că reacția de descărcare a clorului poate decurge pe electrozi oxidici prin unul din cele două mecanisme. În general descărcarea ionului de clor este stadiu determinant de viteză în domeniul supratensiunilor mari, iar reacția Heyrovsky sau Tafel este determinantă de viteză la supratensiuni mici. Deci mecanismul se poate distinge prin măsurători efectuate la supratensiuni mici.

---

[127] G. Faita, P. Longhi, T. Mussini, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 340 (1967).
[128] G. Faita, G. Fiori, J. W. Augustynski, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 920 (1967).
[129] G. Faita, G. Fiori, A. Nidola, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1333 (1970).
[131] G. A. Tedoradse, *J. Fiz. Him.*, **33**, 129 (1959).
[130] T. Arikado, C. Ivakura, H. Tamura, *Electrochim. Acta*, **23**, 799 (1978).
[127] T. Arikado, C. Iwakura, H. Tamura, *Electrochim. Acta*, **22**, 229 (1977).
[133] R. Y. Bondary, A. A. Borisova, E. A. Kolinovski, *Electrochimia*, **10**, 44 (1974).
[134] I. R. Burrows, D. A. Denton, I. A. Harrison, *Electrochim. Acta*, **23**, 493 (1978).
[135] A. E. Newkirk, D. W. Miku, *J. Catalysis*, **11**, 370 (1968).
[136] S. Trasatti, G. Buzzanca, *J. electroanal. Chem.*, **29** Ap. 1 (1971).
[137] G. Biancki, *J. Appl. Electrochem.*, **1**, 231 (1971).
[138] H. Tamura, C. Iwakina, *Denki Kagaku*, **43**, 674 (1975).

Efectuînd măsurători galvanostatice pentru diferiți electrozi oxidici în soluție de NaCl 5N ei au obținut panta Tafel și curenți de schimb ale căror valori sînt prezentate alăturat de configurația electronică a electrozilor oxidici, în tabelul VIII.5. Pe baza acestor rezultate s-a stabilit că reacția de degajare a clorului are loc după mecanismul Volmer—

TABELUL VIII.5

Sumarul asupra pantelor Tafel, mecanismul de reacție, configurația electronică și curentul de schimb (i_0) al reacției descărcării clorului pe unii electrozi oxidici

Electrodul	Panta Tafel	Mecanismul	Configurația electronilor	Curentul de schimb i_0 mA · cm^{-1}
RuO_2	$\frac{2RT}{3F}$	Volmer-Heyrovsky	$(t_{2g})^4$	0,118
IrO_2	$\frac{2RT}{3F}$	,,	$(t_{2g})^5$	0,390
$Eu_{0,1}WO_3$	$\frac{2RT}{3F}$	,,	d^0 sau $(t_{2g})^*$	0,017
$Pt\|MnO_2$	$\frac{RT}{2F}$	Volmer—Tafel	$(e_g)^1$	0,410
$Ti\|PtO_2$	$\frac{RT}{2F}$	,,	$(e_g)^*$	0,550
$La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$	$\frac{RT}{2F}$	,,	$(e_g)^{0,4}$	0,433
$LaNiO_3$	$\frac{RT}{2F}$	,,	$(e_g)^1$	0,144

Heyrovsky pe electrozi care conțin cationi ai metalelor tranziționale cu orbitale libere e_g și orbitale parțial ocupate t_{2g}, iar mecanismul Volmer—Tafel pe electrozi care conțin cationi de metale tranziționale cu orbitale e_g parțial ocupate și orbitale t_{2g} ocupate sau ocupate pe jumătate.

Concluziile prezentate de ei sînt următoarele : zonele active pe electrozii oxidici sînt cationii metalici; acoperirea cu ioni Cl^- a suprafeței electrodului depinde de concentrația ionilor și de pH-ul soluției; starea intermediară Cl_{ads} se dovedește a fi rezonanța între cationul metalic și atomii de Cl adsorbiți.

Cercetări comparative asupra degajării clorului și oxigenului pe electrozi de RuO_2 au fost efectuate de diferiți cercetători [133,134]. Rezultatele arată că întotdeauna oxigenul se degajă cu o supratensiune mai mare decît clorul pe acești electrozi.

3.2. *Electrozii de brom și iod.* Considerăm interesant de comparat caracteristicile electrochimice și mecanismele de reacție ale electrodului de clor cu alți electrozi de halogen (Br, I, F) pe electrozi de platină. Mai întîi trebuie însă să subliniem că datele privitoare la electrozii de Br, I și F sînt foarte restrînse, acești electrozi fiind în general foarte puțin studiați. Curenții de schimb pentru acești electrozi pentru anumite concentrații ale speciilor active sînt prezentați în tabelul VIII.6. O comparație a acestor rezultate arată că electrozii de brom și iod sînt mai

reversibili decît electrodul de clor, reacțiile de descărcare a Br_2 și I_2 fiind mai rapide decît a Cl_2.

Mecanismul reacției de degajare a bromului a fost studiat de unii cercetători [139,140]. Badoz-Lambing și Dutruc-Rosset sugerează participarea ionului triatomic de brom la reacție în acord cu schema :

$$Br^- + Br_2 \rightleftharpoons Br_3^- \qquad \text{(VIII.3,28)}$$

$$2Br_3^- \rightarrow 3Br_2 + 2e \qquad \text{(VIII.3,29)}$$

TABELUL VIII.6

Sistemul $X_2\|X^-$	CX^- mol	CX_2 mol	CX_3 mol	i_0, mA·cm^{-2}
$Cl_2\|Cl^-$	10^{-2}	$2,75 \cdot 10^{-3}$	—	4,8
$Br_2\|Br^-$	10^{-2}	$2,75 \cdot 10^{-3}$	—	33
$Br_2\|Br^-$	10^{-2}	10^{-3}	—	17
$I_2\|I^-$	10^{-2}	—	10^{-3}	16

al doilea stadiu fiind determinat de viteză.

S-a constatat că valoarea concentrației ionului Br_3^- este mult mai scăzută decît valoarea corespunzătoare suportării curentului de electroliză observat. Din acest motiv Llopis și Vazquez [139] resping mecanismul cu formarea intermediară a ionului Br_3^- și sugerează mecanismul :

$$Br_2 + e \rightarrow Br_2^- \qquad \text{(VIII.3,30)}$$

$$Br_2^- \rightleftharpoons Br^- + Br \qquad \text{(VIII.3,31)}$$

$$2Br \rightleftharpoons Br_2 \qquad \text{(VIII.3,32)}$$

cu etapa (VIII.3,30) determinantă de viteză și în care reacțiile (VIII.3,31) și (VIII.3,32) presupun că oxidarea Br^- este catalizată de produsul Br_2. Este de remarcat faptul că și în cazul mecanismului Llopis—Vazquez este greu de demonstrat de ce intermediarul Br se formează în procesul de oxidare fără participarea etapei normale :

$$Br^- \rightleftharpoons Br + e \qquad \text{(VIII.3,33)}$$

Electrodul de iod a fost studiat de Vetter [141] care a determinat coeficientul de transfer și ordinul de reacție al reacției de descărcare a iodului. Pe baza acestor mărimi el a propus următorul mecanism :

$$2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e \qquad \text{(VIII.3,34)}$$

sau :

$$3I^- \rightleftharpoons I_3^- + 2e \qquad \text{(VIII.3,35)}$$

Comportarea iodului în soluții apoase este descrisă pe larg de Desideri și colaboratorii [142]. Mecanismul reacției electrodului de iod în soluții ne-

[139] J. Llopis, M. Vazquez, *Electrochim. Acta*, 6, 177 (1962).
[140] J. Badoz-Lambing, C. Dutruc-Rosset, *Anal. Chim. Acta*, 19, 43 (1958).
[141] K. Vetter, *Z. Elektrochem.*, 55, 125 (1951).
[142] P. G. Desideri, L. Lepi, D. Heimler, *„Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements"*, editor A. J. Bard, vol. 1, M. Dekker, N. Y., 1973.

apoase de metanol a fost studiat de Verhoef și Barendrecht [143] pentru care au propus schema de mai jos :

$$2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e \qquad \text{(VIII.3,36)}$$

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^- \qquad \text{(VIII.3,37)}$$

$$2I_3^- \rightleftharpoons 3I_2 + 2e \qquad \text{(VIII.3,38)}$$

3.3. *Electrodul de fluor.* Se cunosc foarte puține studii privind cinetica și mecanismul de reacție al electrodului de fluor, cu toate că în ultimul timp fluorul devine din punct de vedere industrial cel mai important halogen după clor. În adevăr fluorul elementar este folosit la: prepararea hexafluorurii de uraniu, care la rîndul ei se utilizează la separarea izotopului ^{235}U de ^{238}U; prepararea hexafluorurii de sulf care este un dielectric gazos perfect fiind folosit din acest motiv la echipamentele electrice (este în același timp netoxic și neinflamabil); prepararea compușilor fluoruraţi organici care în ultimii ani au căpătat o largă utilizare practică fie sub formă de polimeri (teflon) fie sub forma unor substanțe tensioactive extrem de puternice.

TABELUL VIII.7

Parametrii cinetici pentru electrodul de fluor

Parametrul	După Watanabe	După Arvia
i_0 grafit A·cm^{-2}	$3 \cdot 10^{-6}$	$10 \cdot 10^{-3}$
i_0 carbon A·cm^{-2}	$9 \cdot 10^{-5}$	$10 \cdot 10^{-6}$
i_0 platin A·cm^{-2}	$2 \cdot 10^{-5}$	—
α	0,8	—
Panta Tafel b	$2{,}303RT/F$	$2{,}303RT/F$

Se cunosc trei încercări de elucidare a cineticii și mecanismului descărcării fluorului pe grafit și pe unele metale [144–146]. Cercetările s-au efectuat în electroliți topiți de compoziție KF·HF sau KF·2HF, în domeniul de temperatură de 251—256°C pentru primul electrolit și 80—100°C pentru cel de-al doilea electrolit. Parametrii cinetici obținuți de acești cercetători sînt prezentați în tabelul VIII.7.

Mecanismele reacției propuse pe baza datelor obținute sînt de tipul Volmer—Tafel sau Volmer—Heyrovsky :

$$HF_2^- \rightleftharpoons HF + F + e \qquad \text{(VIII.3,39)}$$

$$F + F \rightleftharpoons F_2 \qquad \text{(VIII.3,40)}$$

$$F + F^- \rightleftharpoons F_2 + e \qquad \text{(VIII.3,41)}$$

Arvia și Cusminsky [145,146] sînt în favoarea mecanismului Volmer—Tafel ce constă din reacțiile de mai sus, cu etapa (VIII.3,39) determinantă de viteză, iar Watanabe [144] este de acord cu mecanismul Volmer—Heyrovsky care are la bază reacțiile (VIII.3,39) — (VIII.3,41) cu etapa (VIII.3,41) determinantă de viteză.

[143] J. C. Verhoef, E. Barendrecht, *Electrochim. Acta*, 23, 433 (1978).
[144] N. Watanabe, M. Inoue, S. Yoshizawa, *J. Electrochem. Soc. Japan*, 31,168 (1963).
[145] A. J. Arvia, J. B. de Cusminsky, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1019 (1962).
[146] J. B. de Cusminsky, *Rev. Fac. Cienc. Quim. Univ. Nac.* La Plata, 34, 183 (1961).

Capitolul IX

ELECTRODUL DE METAL

1. ELECTRODEPUNEREA METALELOR

Depunerea electrolitică a metalelor este procesul depozitării catodice a unui strat metalic de o anumită formă, cu ajutorul electrolizei fie din topituri ionice, fie din soluții de electrolit.

Reacția generală a depunerii catodice a metalelor din soluții apoase de electrolit este reprezentată de ecuația :

$$[Me^{z+}(S)_n]_{soluție} + ze \rightarrow Me_{rețea} + nS \qquad (IX.1,1)$$

în care $[Me^{z+}(S)_n]$ este ionul de metal solvatat existent în soluția de electrolit, iar Me este atomul metalic înglobat în rețeaua cristalină.

Reacția generală se desfășoară în etape succesive sau simultan, după cum urmează : I) transportul ionilor solvatați din soluție la stratul dublu electric ; II) transferul de sarcină dintre electrod și ionul prezent în stratul dublu electric, însoțit de o desolvatare totală sau parțială ; III) deplasare pe suprafața cristalină spre locul de înglobare în rețeaua cristalină sau spre locul de întîlnire cu alte particule pentru a forma un nucleu cristalin ; IV) încorporarea particulei într-o poziție fixă în rețea ; V) continuarea procesului de creștere a cristalului, astfel încît particula să poată fi considerată ca fiind complet înglobată în cristal.

Această succintă prezentare a etapelor de desfășurare a procesului de depunere catodică a metalelor pune în evidență cele două aspecte fundamentale ale electrodepunerii sau electrocristalizării. Primul aspect se referă la viteza reacției de transfer de sarcină exprimată de etapa a II-a din mecanismul menționat, iar al doilea aspect este cel privitor la creșterea cristalului, exprimat de etapele a IV-a și a V-a.

Din cele arătate mai sus se poate aprecia că depunerea electrolitică a metalelor diferă de cele mai multe procese de electrod prin aceea că la interfață se formează o nouă fază solidă. Celelalte reacții electrochimice implică fie formarea de gaze (H_2, O_2, N_2), fie formarea de compuși solubili în soluție. Formarea unei rețele ordonate și stabile introduce noi factori în procesul de descărcare a ionilor care nu se găsesc la celelalte reacții de electrod.

Factorii care determină cinetica și mecanismul depunerii electrochimice a metalelor rămîn următorii : a) structura stratului dublu electric și adsorbția ionilor în regiunea cuprinsă între 2 și 3Å de la suprafața metalelor ; b) energia de solvatare și geometria ionului solvatat sau natura diferiților complecși ce pot interveni în reacție ; c) supratensiunea care determină densitatea de curent asociată procesului de electrodepunere, denumită supratensiune de cristalizare ; d) starea suprafeței metalului.

Supratensiunea de cristalizare este determinată de întîrzierea sau accelerarea cu care se înglobează adatomii (sau adionii) în rețeaua cristalină a metalului solid. *Adatomii* de pe suprafața metalică sînt specii ionice legate chimic și depuse pe suprafața metalică în timpul reacției de transfer de sarcină. Cu alte cuvinte, starea de adatom poate fi considerată ca fiind starea finală a unui ion înainte de a trece în soluție printr-o reacție anodică sau în aceeași măsură ca fiind o specie ionică redusă, prezentă pe suprafața metalică în urma unei reacții catodice de transfer de sarcină și înainte de înglobarea sa în rețeaua cristalină a metalului.

Termenul de supratensiune de cristalizare a fost introdus de către Fischer [1] și Lorenz [2] iar termenul de adatom (adion) de către Lorenz [3,4]. Aceste concepte au fost sugerate și de lucrările mai vechi ale lui Erdey-Gruz și Vomer [5,6] în care au fost studiate mecanismul și viteza procesului de electrocristalizare pe baza teoriei Kossel — Stranski asupra cristalizării [7,8]. Deoarece teoria Kossel — Stranski stă și azi la baza explicării supratensiunii de cristalizare, vom descrie în cele ce urmează modelul suprafețelor cristaline propus de aceștia.

1.1. *Structura suprafețelor cristaline.* Suprafețele materialelor cristaline conțin diverse tipuri de defecte care sînt descrise în cele ce urmează.

1.1.1. *Structura în trepte.* Suprafețele cristalelor cu o orientare unică sînt slab înclinate și au o structură în trepte așa cum se observă în figura IX.1. Dimensionarea acestor trepte variază cu orientarea, distanța medie dintre ele fiind $\lambda = h/p$. Așa cum se vede din figura IX.2, treptele dintre două suprafețe plane pot conține diferiți componenți. Astfel se observă muchiile, colțurile (nodurile) etc. În timpul creșterii cristalului colțurile constituie locurile active în care se încorporează atomii în cristal, așa cum a sugerat Kossel [7] în 1927. În felul acesta, concentrația nodurilor pe o treaptă devine o mărime fundamentală în procesul de creștere a cristalelor.

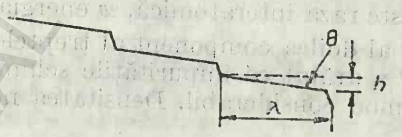


Fig. IX.1. — Orientarea treptelor într-un cristal. $h = \operatorname{tg} \theta$ = orientarea treptei.

Energia necesară pentru a crea un colț într-o treaptă s-a evaluat a fi $H_v/12$, unde H_v este căldura de vaporizare a cristalului. În acest caz, numărul de noduri pe centimetrul de treaptă este dat de relația :

$$N_k = N_1 \exp(H_v/12RT) \qquad \text{(IX.1,2)}$$

N_1 fiind numărul de atomi pe centimetru de-a lungul treptei. Pentru cupru $H_v = 82$ kcal/mol și $N_1 \simeq 10^8$. Se întîlnesc astfel un număr de 10^3 noduri pe centimetru la temperatura camerei. Distanța medie dintre colțuri (λ)

---

[1] H. Fischer, *Z. Electrochem.*, **55**, 92 (1951).
[2] W. Lorenz, *Z. Naturforsch.*, **9a**, 716 (1954).
[3] W. Lorenz, *Z. physik chem.*, **202**, 275 (1953).
[4] W. Lorenz, *Naturwiss.*, **40**, 576 (1953).
[5] T. Erdey-Gruz, M. Volmer, *Z. physik. chem.*, A **157**, 165 (1931).
[6] M. Volmer, *Phys. Zh.*, **4**, 346 (1933)
[7] W. Kossel, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math. physik Kl. 135 (1927).
[8] I. N. Stranski, *Z. physik. chem.*, **136**, 259 (1928).

este dată de relația :

$$\lambda = 1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\lambda_0}{a}\right)^2 p^2 \qquad \text{(IX.1,3)}$$

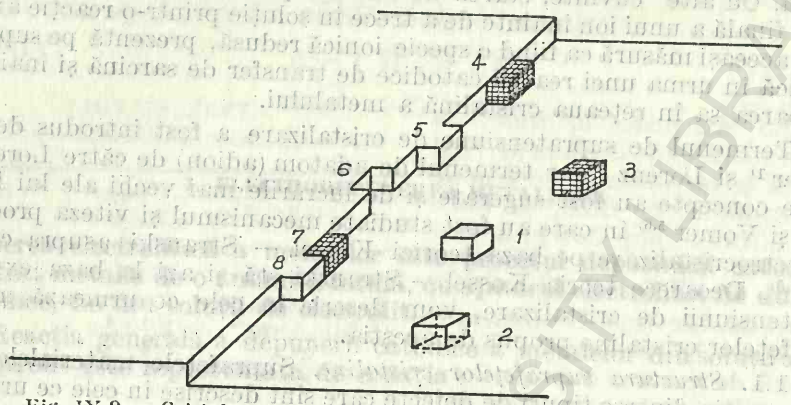


Fig. IX.2. — Cristal cu defect de suprafață. Treaptă cu muchii și colțuri. *1* — adion adsorbit pe suprafață ; *2* — vacanță de suprafață ; *3* — impuritate adsorbită ; *4* — impuritate adsorbită la muchia treptei ; *5* — adion adsorbit la muchia treptei ; *6* — vacanță la muchia treptei ; *7* — colț otrăvit ; *8* — colț al treptei.

unde : $p = \operatorname{tg} \theta$ reprezintă orientarea în cazul planelor grupate compact, iar

$$\lambda_0 = \frac{1}{2} a(e^{w/kT} + 2) \qquad \text{(IX.1,4)}$$

unde a este raza interatomică, w energia de formare a colțului.

Un al doilea component al treptelor este reprezentat de impurități. Cernov [9] a arătat că impuritățile schimbă structura de echilibru a treptelor în mod considerabil. Densitatea nodurilor este dată în acest caz de relația :

$$q + 2n + 2m_+ + m = 1 \qquad \text{(IX.1,5)}$$

în care q este probabilitatea absenței defectelor pe treaptă, n reprezintă nr. de trepte ; m_+ nr. de trepte otrăvite, iar m impuritățile adsorbite, fiind date de relațiile :

$$n = qe^{-w/kT} \qquad \text{(IX.1,6)}$$

$$m_+ = q(P_i/P_0)\, e^{(w_i - w)/kT} \qquad \text{(IX.1,7)}$$

$$m = q(P_i/P_0)\, e^{w_i^s/kT} \qquad \text{(IX.1,8)}$$

iar

$$P_0^2 = (2\pi m\nu^2/kT)^3 \qquad \text{(IX.1,9)}$$

în care w este energia de formare a unui nod liber, w_i energia de adsorbție a impurității la nod ; w_i^s energia de adsorbție a impurității la muchia treptei, P_i presiunea parțială a impurității, iar $\nu = 10^{12} s^{-1}$ reprezintă frecvența moleculară.

[9] B. Cernov, *Kristallografia*, 5, 446 (1960).

La valori mici ale presiunii P_i crește foarte mult distanța dintre colțurile disponibile. Prima consecință a acestui fapt este aceea că energia liberă a treptei se reduce drastic datorită prezenței impurității.

Dacă încorporarea moleculei în cristal poate avea loc numai la nodurile libere, așa cum presupune Cernov, atunci viteza de creștere este redusă foarte mult.

1.1.2. *Suprafețe fără trepte.* Dacă nu există nici o treaptă pe suprafața cristalului, există totuși posibilitatea de a o forma printr-un proces numit nucleere. Nucleerea este procesul de formare a unui nucleu critic cu raza minimă ρ_{cr} prin aglomerări fluctuante de particule. Nucleul critic odată format continuă să crească pînă se transformă într-un strat monomolecular. Numărul de nuclei critici formați pe secundă este proporțional cu : $\exp(-\Delta G^*/kT)$, unde ΔG^* este energia de activare de nucleere și care este egală cu jumătatea energiei totale libere a muchiei nucleului (σ). În cazul că nucleul ce se formează are forma unui disc, energia liberă de formare este dată de relația :

$$\Delta G = 2\pi r\sigma - \pi r^2 h \frac{\Delta\mu}{\Omega} \qquad \text{(IX.1,10)}$$

unde $\Delta\mu$ este variația în potențial chimic egală cu $kT \ln (P/P_e)$, r raza nucleului, h înălțimea stratului, σ energia liberă a muchiei stratului format, P presiunea de vapori a speciei ce cristalizează, P_e presiunea de echilibru a vaporilor, iar Ω volumul per moleculă în cristal.

Energia liberă de formare a nucleului critic se obține maximalizînd pe ΔG în raport cu r și este dată de relația :

$$\Delta G^* = \pi\rho_{cr}\sigma = \frac{\pi\sigma^2\Omega}{h\Delta\mu} \qquad \text{(IX.1,11)}$$

În general, viteza de nucleere este foarte sensibilă la valoarea lui $\Delta\mu$ crescînd foarte rapid cînd raportul P/P_e variază într-un domeniu restrîns. Ea se exprimă prin raportul suprasaturării critice determinat de condiția $\Delta G = 50\,kT$, deasupra căreia nucleația este apreciabilă și sub care ea este foarte mică. Această valoare critică este dată de :

$$\frac{P}{P_e} = \exp\left(\frac{\pi\sigma^2\Omega}{50h(kT)^2}\right) \qquad \text{(IX.1,12)}$$

1.1.3. *Formarea suprafețelor cu defecte.* Fețele unui cristal cresc prin împrăștierea straturilor succesive obținute printr-un proces de nucleere bidimensională. Viteza de creștere va fi deci controlată de probabilitatea nucleației și în mod obișnuit nu va fi apreciabilă pînă în momentul atingerii unei suprasaturări corespunzătoare de cîteva zeci la sută. Această condiție este satisfăcută atunci cînd $P/P_e = 2$.

S-a observat totuși că cele mai multe cristale reale cresc la suprasaturări foarte scăzute, pentru care raportul $P/P_e = 1{,}01$. Acest fapt conduce la concluzia că pe suprafețele metalice există întotdeauna surse care produc trepte cu muchii și colțuri, astfel încît procesul de nucleație să nu fie necesar. Întreaga cinetică de creștere este determinată de mișcarea și interacțiunea treptelor pe suprafața cristalului.

Problema prezenței treptelor pe suprafața cristalului a fost rezolvată de Frank [10], Burton și Frank [11] care au elaborat teoria mecanismului creșterii cristalelor cu ajutorul dislocațiilor șurub, pe care o vom menționa pe scurt. O dislocație șurub emergentă la un punct de pe suprafața cristalului, dă naștere unei trepte pe suprafață egală în mărime cu proiecția vectorului Burgers a dislocației (vezi fig. IX.3). În timpul creșterii, această treaptă va forma o spirală care va avansa pe fața cristalului cu o viteză de creștere caracteristică adică la o anumită suprasaturare, treapta se va roti ca o spirală centrată în dislocație.

Din cele arătate mai sus se poate deduce că energia de activare ΔG^* pentru nucleerea unei dislocații este mai mică decît cea necesară unei suprafețe plane perfecte, din cauza energiei suplimentare localizată în jurul dislocației. Această diferență de energie este semnificativă mai ales în cazul unei subsaturații apreciabile.

1.2. *Mecanismul reacției de electrodepunere a ionilor metalici.* Numai ținînd seama de structura suprafețelor cristaline pe care are loc electrodepunerea ionilor metalici, așa cum a fost descrisă în paragraful precedent, se poate imagina mecanismul acestui proces. Cu alte cuvinte trebuie să se țină seama că atît procesul de transfer de sarcină, cît și procesul de deplasare pe suprafața cristalului pentru înglobare în rețea, au loc pe suprafețe care conțin trepte cu muchii și colțuri, așa cum s-a arătat în figura IX.2.

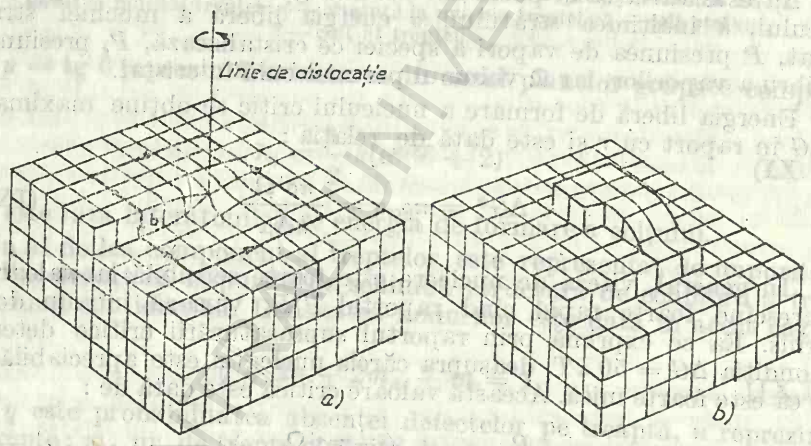


Fig. IX.3.—*a*) Formarea unei dislocații șurub în care se vede circuitul vectorilor Burgers. *b* este mărimea vectorului Burgers. *b*) Creșterea cristalului de-a lungul unei dislocații șurub. Dislocația oferă în mod continuu trepte favorabile pentru creșterea în spirală a cristalului.

1.2.1. *Procesul transferului de sarcină.* În procesul de depunere a ionilor hidratați simpli transferul ionic va fi prima etapă cinetică. Ea poate fi privită ca o desolvatare progresivă a ionului sau cel puțin o modificare în coordinarea ligandului ionului în stratul dublu electric, care astfel își părăsește treptat învelișul de solvatare în drumul său spre suprafața metalică. În cazul ionilor complexanți, mecanismul depunerii începe cu descompunerea complexului la nivelul stratului dublu electric și depunerea ionului decomplexat pe suprafața metalică.

---

[10] F. C. Frank, *Disscus. Faraday Soc.*, 5, 48 (1949a); *ibid.*, 5, 67 (1949b); „Growth and Perfection of Cristals", Willey, 1958, p. 411.

[11] W. K. Burton, K. N. Cabrera, F. C. Frank, *Nature*, 163, 398 (1949).

1.2.1.1. *Localizarea descărcării.* Pornind de la etapele a II-a și a III-a ale mecanismului general al electrodepunerii prezentat la începutul acestui capitol și ținînd seama de natura suprafeței cristaline caracterizată de prezența treptelor cu muchii și colțuri, se poate constata că există două căi pentru depunerea ionului în rețeaua cristalină (vezi figura IX.4).

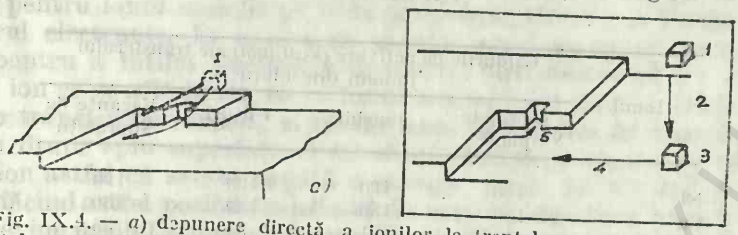


Fig. IX.4. — *a*) depunere directă a ionilor la treptele cu muchii și colțuri. *b*) depunerea ionului pe suprafața plană a cristalului: *1*—ion în soluție; *2*—reacție de transfer; *3* — adion format pe suprafață; *4* — difuzia pe suprafață; *5* — înglobarea în rețea.

Prima cale este aceea a depunerii directe a ionului solvatat pe zone ale suprafeței în care atomul neutru al metalului este fixat în rețea (trepte cu muchii și colțuri sau eventual în defecte de punct, vacanțe, vezi figura IX.4a). Se observă aici că ionul hidratat se deplasează lateral pînă ajunge în dreptul locului de înglobare cînd are loc procesul de descărcare și deshidratare.

A doua cale, descrisă în figura IX.4b, constă în aceea că ionul hidratat se depune inițial pe suprafața plană departe de punctul de înglobare în rețea. În acest proces au loc o descărcare și deshidratare parțială. Astfel ionul devine o specie chimică aparte denumită *adion* (ion adsorbit pe suprafață). În continuare adionul se deplasează pe suprafața plană de la punctul de contact cu aceasta pînă la înglobarea sa în rețeaua cristalină, localizată la treaptă sau la colț. Această deplasare pe suprafață a primit denumirea de difuzie pe suprafață. În cursul acestei deplasări adionul pierde în continuare atît din sarcina sa cît și din învelișul de hidratare astfel încît atunci cînd ajunge în rețea atît sarcina cît și hidratarea să fie complet cedate. Posibilitatea de desfășurare a procesului de electrodepunere în conformitate cu una sau cealaltă din căile sus-menționate, a fost studiată de către Conway și Bockris [12,13] pe baza variațiilor energetice caracteristice celor două căi. Au fost alese două căi de calcul și anume s-au evaluat: a) nivelele minimelor energiei potențiale din valori ale entalpiilor în stare inițială și stare finală, adică ionul hidratat în stratul dublu (starea inițială) și adionul parțial hidratat și adsorbit pe suprafață (starea finală): b) energia potențială funcție de distanță, pornind de la minim spre stările de tranziție (în acest din urmă caz s-a folosit un model în care ionul se deplasează din învelișul de solvatare iar adionul vibrează în poziție, adsorbit pe suprafață).

Prima cale de calcul inițiată pentru ionii de nichel a condus la următoarele valori ale energiilor adionilor față de ionii hidratați din soluție:

suprafețe plane	— 15 kcal/mol
poziții în muchie	— 29 kcal/mol
poziții în colț	— 46 kcal/mol

[12] B. E. Conway, J. O'M. Bockris *Proc. Roy. Soc.*, A 248, 394 (1958).
[13] J. O'M. Bockris, A. Despic, „Physical Chemistry an Advanced Treatise" vol. IXB „Electrochemistry", editor, H. Eyring, Academic Press, N.Y, 1970, p. 611—730.

A doua cale de calcul a permis evaluarea căldurilor de activare, la potențialul sarcinii nule, pentru transferul direct al ionului din starea de ion hidratat nedistorsionat în pozițiile caracteristice pe suprafața metalică. Valorile căldurilor de activare sînt prezentate în tabelul IX.1.

TABELUL IX.1

Ionul	Căldurile de activare (kcal/mol) ale transferului ionului din soluție la:			
	suprafețe plane	muchii	colțuri	Vacanțe de suprafață
Ni^{++}	130	190	190	190
Cu^{++}	130	180	180	180
Ag^{+}	10	21	35	35

Pe baza datelor prezentate mai sus au fost trase următoarele concluzii semnificative : a) cel mai frecvent mod de realizare a transferului de sarcină este acela pe suprafața plană a cristalului, deoarece transferul direct în defecte (muchii, colțuri, vacanțe) este asociat cu energii mult mai mari ; b) produsul transferului de sarcină este un adion și nu un adatom deoarece energia de activare pentru producerea unei specii neîncărcate adatom este cu mult prea mare pentru a permite viteze de transfer apreciabile ; c) ionii multivalenți se descarcă în etape succesive monoelectronice, deoarece căldura de activare pentru transferul simultan a doi sau mai mulți electroni este enorm de ridicată, ceea ce face ca acest tip de transfer să fie aproape imposibil de efectuat.

1.2.1.2. *Descărcarea ionilor monovalenți.* Dacă ionii metalici monovalenți se depun catodic pe suprafețe metalice lichide sau pe metale la care procesul de depunere are loc cu supratensiune ridicată, sau dacă supratensiunea asociată depunerii este măsurată într-un interval de timp în care nu apar procese care pot controla întregul proces de depunere, se observă că viteza de depunere poate fi descrisă de ecuația Butler—Volmer :

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta \right] - \exp\left[-\frac{\alpha F}{RT} \eta \right] \right\} \qquad \text{(IX.1,13)}$$

în care curentul de schimb i_0 este exprimat de relația :

$$i_0 = F\bar{k}_s C_{M^+}^{(1-\alpha)} C_M^z \qquad \text{(IX.1,14)}$$

În această relație $\bar{k}_s$ este constanta electrochimică pentru viteza procesului de transfer de sarcină și este dependentă de potențialul de electrod.

Studiind descărcarea ionului Tl^+ pe amalgamul de taliu prin metoda în curent alternativ, Randles [14] a pus în evidență dependența liniară între log $\bar{k}_s$ și potențial. Despič și Bockris [15] au studiat procesul de depunere a argintului pe electrozi de argint. Ei au arătat că atît metoda impulsională galvanostatică cît și metoda staționară de polarizare conduc la obținerea de date care se pot interpreta cu ajutorul ecuației (IX.1,13). De fapt ei au extins formula prin luarea în considerare a curentului de încărcare a stra-

[14] J. E. B. Randles, Trans. Symp. Electrode Processes, Philadelphia 1959, p. 209, Wiley, N.Y. (1961)

[15] A. R. Despič, J. O'M. Bockris, Y. *Chem. Phys.*, 32, 389 (1960).

tului dublu electric și rezolvînd-o pentru cazul dependenței potențialului electrodic de timp la curent constant. În felul acesta ei au putut calcula supratensiunea de transfer la timpul t corespunzător stabilirii procesului de electrod la starea staționară.

Bockris și Matthews [16] au propus un model al reacției de transfer de sarcină pentru ionul metalic pe baza procedurii Gurney și Butler privind transferul electronic. Ei sugerează că nici ionul nu traversează stratul dublu pentru a întîlni electronul în metal, nici electronul nu tunelează spre un ion ce se află în starea sa fundamentală din stratul dublu, în procesul de transfer de sarcină, ci rearanjarea învelișului de hidratare a ionului în drum spre suprafața electrodului conduce la crearea de stări cuantice în ion astfel că acesta capătă o energie egală cu nivelul Fermi din metale, făcînd astfel posibil transferul de sarcină, deoarece transferul electronic devine posibil atunci cînd energiile electronului în metal și ale ionului sînt egale, adică posibilitatea de tunelare este egală în ambele sensuri ale celor două stări rezonante.

1.2.1.3. *Descărcarea ionilor bivalenți.* Pentru descărcarea ionilor bivalenți pot fi imaginate patru mecanisme de reacție, după cum urmează:

$$Me^{++} + 2e \rightleftharpoons Me \qquad \text{(IX.1,15)}$$

$$Me^{++} + e \rightleftharpoons Me^{+} + e \rightleftharpoons Me \qquad \text{(IX.1,16)}$$

$$Me^{++} + Me^{+} \rightleftharpoons 2Me^{+}; \quad Me^{+} + e \rightleftharpoons Me \qquad \text{(IX.1,17)}$$

$$Me^{++} + e \rightleftharpoons Me^{+}; \quad 2Me^{+} \rightleftharpoons Me^{++} + Me \qquad \text{(IX.1,18)}$$

În legătură cu mecanismele prezentate mai sus se poate afirma că pentru ionii bivalenți, cu excepția cuprului, nu sînt cunoscuți ioni monovalenți, dar acești ioni monovalenți pot exista ca intermediari instabili puternic adsorbiți. De asemenea transferul simultan a doi electroni (mecanismul (IX.1,15)) este imposibil din cauza valorii foarte ridicate a energiei de activare necesară pentru transfer, ceea ce face ca probabilitatea de tunelare simultană a doi electroni să fie foarte redusă.

Dezvoltarea tehnicilor moderne de polarizare electrodică a stimulat o puternică activitate de cercetare începînd cu anii 1950 în acest domeniu, consecința acesteia fiind explicarea mecanismului de descărcare al cuprului, cadmiului, zincului, nichelului, fierului etc. Astfel Losev [17] prezintă date experimentale în conformitate cu care depunerea zincului are loc printr-un mecanism ce implică ionul monovalent de zinc. Aceste date se referă mai ales la valorile diferite ale pantelor anodice și catodice obținute din curbele de polarizare anodică și catodică a amalgamului de zinc în soluție de sulfat de zinc. Depunerea catodică a cuprului a fost reacția studiată cu predilecție pentru a pune în evidență descărcarea în două etape consecutive a ionului bivalent [18–24]. Investigarea parametrilor cinetici, în

---

[16] J. O'M. Bockris, D. B. Matthews *Proc. Roy. Soc.*, A 202, 479 (1966).
[17] V. V. Losev, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 100, 111 (1955).
[18] J. O'M. Bockris, U. Enyo, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1187 (1962).
[19] E. Mattson, J. O'M. Bockris, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1586 (1959).
[20] J. O'M. Bockris, H. Kita, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 928 (1962).
[21] O. R. Brown, H. R. Thirsk, *Electrochim. Acta*, 10, 383 (1965).
[22] O. Radovici, C. Vass, *Rev. Roumaine Chim.*, 18, 1105 (1973).
[23] H. C. Albaya, W. J. Lorenz, *Z. Phys. Chem. N.F.*, 81, 294 (1972).
[24] O. J. M. Slaiman, W. J. Lorenz, *Electrochim. Acta*, 19, 791 (1974).

special a valorilor curenților de schimb i_{0a} și i_{0c} determinați mai ales prin metoda impulsului galvanostatic, a condus în mod unanim la concluzia că mecanismul de depunere a cuprului este dat de secvența următoarelor reacții:

$$Cu \rightleftharpoons Cu^{+} + e \qquad (IX.1,19)$$

$$Cu^{+} \rightarrow Cu^{++} + e \text{ (stadiu lent)} \qquad (IX.1,20)$$

Slaiman și Lorenz [24] lucrînd cu metoda dublului impuls propun un mecanism puțin modificat.

$$Cu \rightleftharpoons Cu^{\nu+}_{ads} + \nu e \text{ (adsorbție la suprafață)} \qquad (IX.1,21)$$

$$Cu^{\nu+}_{ads} \rightleftharpoons Cu^{+} + (1 - \nu/e) \qquad (IX.1,22)$$

$$Cu^{+} \rightarrow Cu^{++} + e \text{ (stadiu lent)} \qquad (IX.1,23)$$

Celălalt mecanism principal de depunere a ionilor bivalenți este exprimat de reacția (IX.1,15) în care cei doi electroni sînt consumați simultan într-o singură etapă. În acest caz curbele de polarizare catodică și anodică sînt simetrice, iar valorile curenților de schimb i_{0c} și i_{0a} sînt foarte apropiate ($i_{0c}/i_{0a} < 10^{-4}$A/cm). Asemenea valori au fost puse în evidență pentru cadmiu [25] și zinc solid [26].

1.3. *Difuzia de suprafață.* Procesul de depunere catodică a ionilor metalici pe suprafețe metalice lichide, ca o consecință a omogenității suprafeței lichide, nu poate fi controlat decît fie de reacția de transfer de sarcină, fie de procesul de transport în soluție. La suprafețele metalice solide cinetica electrodepunerii este influențată de forme specifice de polarizare care pot să apară ca urmare a configurației suprafețelor cu trepte ce conțin muchii și colțuri. În acest sens diferiți cercetători [25,27,28] au arătat că cinetica electrodepunerii poate fi influențată de difuzia pe suprafața treptelor a adionilor adsorbiți. Această influență a fost pusă în evidență foarte clar de Bockris și Enyo [29] studiind electrodepunerea și electrodizolvarea galiului lichid și solid. Ei au constatat apreciabile diferențe în curbele de polarizare anodică și catodică a acestui metal într-un domeniu foarte îngust de temperatură și anume imediat sub punctul de topire (29,8°C) și imediat peste punctul de topire.

În legătură cu adsorbția adionilor pe suprafața treptelor se impun a fi analizate două probleme principale. Prima se referă la determinarea concentrației adionilor pe suprafață, iar a doua implică studiul privind

---

[25] W. J. Lorenz, *Z. Naturforsch.*, 9a, 716 (1954); W. Y. Lorenz, *Z. Elektrochem.*, 58, 912 (1954).

[26] V. A. Roiter, V. A. Juza, E. S. Poluyan, *Acta Physicochimica URSS*, 10, 845, (1934).

[27] W. Mehl, J. O'M.Bockris, *J. Chem. Phys.*, 27, 817 (1957).

[28] H. Gerischer, *Z. Elektrochem.*, 62, 256 (1958).

[29] J. O'M. Bockris, M. Enyo, *J. Electrochem Soc.*, 109, 48 (1962).

transportul acestora pe suprafața treptelor, adică controlul depunerii prin difuzia pe suprafață.

1.3.1. *Concentrația adionilor pe suprafața treptelor.* Concentrația de echilibru a adionilor adsorbiți ($C_{ad,0}$) poate fi determinată prin măsurători în curent alternativ [25] sau prin metoda tranzienților galvanistatici [27]. În metoda în curent alternativ folosită de către Lorenz se arată că folosind curent alternativ cu supratensiune de amplitudine mică ($\eta_t = \eta' \sin \omega t$) densitatea de curent în stare staționară este dată de relația :

$$i = \frac{i_0 \eta' F \varphi}{RT} \sin(\omega t - 0) \qquad \text{(IX.1,24)}$$

În continuare se arată că atunci cînd 0 este de $-45°$, $\omega = K$. Lorenz a arătat că valoarea lui K este :

$$K = \frac{i_0}{zFC_{ad,0}} \qquad \text{(IX.1,25)}$$

din care se observă că este posibilă determinarea lui $C_{ad,0}$ din măsurători în curent alternativ.

Mehl și Bockris utilizînd metoda impulsului galvanostatic au determinat mărimea $C_{ad,0}$ pentru ioni de argint adsorbiți pe suprafața treptelor utilizînd ecuația :

$$\eta_t = \frac{RTi}{zFi_0} + \frac{RT}{zF} \frac{\Delta C_{\eta,t}}{C_{ad,0}} \qquad \text{(IX.1,26)}$$

în care $\Delta C_{\eta,t} = C_{ad\eta_t} - C_{ad,0}$ (IX.1,27) iar η_t este supratensiunea la orice timp t.

Valori ale concentrației adionilor de argint pe suprafață astfel obținute de către Mehl și Bockris sînt prezentate în tabelul IX.2.

TABELUL IX.2

$AgClO_4$ mol/l $\times 10^{-1}$	i_0 A·cm^{-2}	$C_{ad,0}$ mol(cm^2 aparent)
2,0	0,01	8.10^{-10}
1,0	0,07	4.10^{-10}
0,6	0,06	1.10^{-9}
0,2	0,04	6.10^{-10}
0,1	0,03	5.10^{-10}

1.3.2. *Controlul depunerii metalelor prin difuzia adionilor pe suprafață.* Pentru punerea în evidență a rolului difuziei adionilor pe suprafața treptelor în procesul de electrodepunere a metalelor au fost elaborate mai multe modele teoretice. Dintre acestea menționăm modelul lui Fleischmann și Thirsk [30,31] și pe cele ale lui Bockris și colaboratorii [32–34].

[30] M. Fleischmann, H. R. Thirsk, *Electrochim. Acta*, 2, 22 (1960).

[31] M. Fleischmann, H. R. Thirsk, „Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, vol. 3, editor P. Delahay Interscience, N. Y., 1963, p. 123.

[32] A. R. Despic, J. O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.*, 32, 389 (1960).

[33] A. Damjanovic, J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1035 (1963).

[34] J. O'M. Bockris, M. Enyo, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1187 (1962).

În continuare vom prezenta unul din modelele lui Fleischmann și Thirsk [31] care constă în rezolvarea ecuației de difuzie nestaționară pentru adioni ce difuzează pe suprafața plană dintre două trepte, așa cum se observă în figura IX.5. Considerînd existența treptelor paralele la supra-

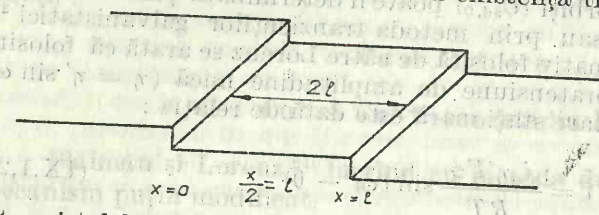


Fig. IX.5. — Modelul Fleischmann-Thirsk pentru electrodepunere (vezi textul).

fața cristalelor (vezi fig. IX.5), procesul de difuzie al adionilor pe suprafață poate fi imaginat în felul următor :

Dacă se admite că la suprafață există o concentrație scăzută de adioni, viteza lor de depunere pe un element de suprafață va fi dată de expresia :

$$\vec{i} = i_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \qquad \text{(IX.1,28)}$$

iar viteza lor de dizolvare va fi exprimată sub forma :

$$\overleftarrow{i} = \frac{i_0}{C_0} C \exp\left[\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right] \qquad \text{(IX.1,29)}$$

în care C este concentrația adionilor pe suprafață (la $\eta \neq 0$), iar C_0 concentrația adionilor la echilibru.

De asemenea se consideră că treptele dintre plane sînt așezate la distanța $2\,l$ una de alta iar pe trepte există un număr însemnat de colțuri Kossel. Cu asemenea presupuneri, reprezentarea matematică a fenomenului de difuzie este considerabil simplificată. Dacă treptele sînt reprezentate ca $x = 0$ și $x = 2\,l$ și dacă concentrația adionilor în orice poziție x și orice timp t este C, ecuația diferențială care guvernează difuzia adionilor într-o singură direcție are forma :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + k_1 - k_2 C \qquad \text{(IX.1,30)}$$

termenii k_1 și k_2 fiind independenți de timp și reprzentînd fiecare viteza de depunere și, respectiv, viteza de îndepărtare a adionului. Făcînd înlocuirile necesare, obținem următoarea relație pentru difuzia la o treaptă :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{i_0}{zF} \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \frac{i_0}{zFC_0} C \exp\left[\frac{(1-\alpha)\, zF\eta}{RT}\right] \qquad \text{(IX.1,31)}$$

Cazul cel mai simplu pentru care autorii modelului au calculat soluția ecuației (IX.1,31) este cel pentru impulsul potențiostatic pentru care condițiile inițiale și la limită sînt următoarele :

$C = C_0 \quad 0 < x < l \quad$ la $t = 0 \quad$ (condiții inițiale)

$C = C_0 \quad x = 0 \quad$ la $t > 0 \quad$ (condiții limită)

$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad x = l \quad$ la $t > 0$

Pentru partea inițială a experimentului, l poate fi privit ca fiind constant ($2l$ fiind distanța dintre trepte). Soluția ecuației (IX.1,30) pentru condițiile inițiale și limită date, poate fi obținută cel mai ușor cu ajutorul transformărilor de tip Laplace. Aplicarea transformării de tip Laplace la ecuația difuziei îndepărtează variabila timp, conducînd la o ecuație diferențială ordinară a cărei soluție dă transformarea concentrației ca o funcție de variabilele x, y, z. O transformare de tip Laplace se definește ca :

$$\bar{f}_{(p)} = \int_0^\infty e^{-pt} f(t)\, dt \qquad \text{(IX.1,32)}$$

unde p este un număr suficient de mare pentru a face ca integrala să converge.

În cazul ecuației (IX.1,30) aplicarea transformării Laplace conduce la relația :

$$\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2} - \frac{(p + k_2)\bar{c}}{D} + \frac{pC_0 + k_1}{Dp} = 0 \qquad \text{(IX.1,33)}$$

care are următoarea condiție limită :

$$\bar{c} = \frac{C_0}{p} \quad \text{la} \quad x = 0$$

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial x} = 0 \quad \text{la} \quad x = l$$

Soluția ecuației (IX.1,33) va fi :

$$\bar{c} = \frac{pC_0 + k_1}{p(p + k_2)} - \frac{(k_1 - k_2 C_0)}{p(p + k_2)} \cdot \frac{\sinh qx}{\cosh ql} \exp(-ql) + \frac{(k_2 C_0 - k_1)}{p(p + k_2)} \exp(-qx) \qquad \text{(IX.1,34)}$$

unde $q^2 = \dfrac{p + k_2}{D}$.

Curentul pentru unitatea de suprafață este dat de relația :

$$i = \frac{zF}{l} \int_0^l (k_1 - k_2 C)\, dx \qquad \text{(IX.1,35)}$$

și $$\bar{i} = \frac{zF}{l} \int_0^l \left(\frac{k_1}{p} - k_2 \bar{c} \right) dx \qquad \text{(IX.1,36)}$$

soluția acestei integrale se obține evaluînd reziduurile la polii $\lambda = 0$ și $\lambda = -k_2$ și $\mu = (2n + 1)\, \pi i/2$ și însumînd, folosind teorema lui Cauchy pentru funcțiile de variabilă complexă. Soluția finală ținînd seama de

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

acestea, este de forma :

$$i = \frac{zF(k_1 - k_2C_0)}{l}\sqrt{\frac{D}{k_2}}\cdot\frac{\sinh\sqrt{\frac{k_2}{D}}\cdot l}{\cosh\sqrt{\frac{k_2}{D}}\cdot l} + \\ + \sum_{n=0}^{\infty}\frac{32zFk_2l^2(k_1 - k_2C_0)\exp\{[(2n+1)^2\pi^2D + 4k_2l^2]/4l^2\}t}{(2n+1)^2\pi^2[4k_2l^2 + (2n+1)^2\pi^2D]} \quad \text{(IX.1,37)}$$

Primul termen al acestei ecuații dă relația dintre curent și supratensiune în cazul stării staționare, iar al doilea termen dă relația în cazul stării nestaționare sau a tranzientului. Încercarea lui Fleischmann și Thirsk [30] de a obține o soluție a ecuației lui Fick pentru tranzientul galvanostatic a condus la obținerea unui rezultat complex, care nu a putut fi rezolvat explicit pentru dependența de tipul $(\eta - t)$.

În modelul prezentat de Bockris și colaboratorii [32–34], ecuația difuziei s-a rezolvat pentru cazul instituirii stării staționare a concentrației și a distribuției densității de curent între locurile de creștere (trepte unde jumătatea distanței dintre două trepte paralele se notează cu x_0). În aceste condiții, la timp foarte scurt, există o concentrație uniformă a adionilor între trepte (egală cu $C_{ad,0}$), iar procesul este sub controlul transferului de sarcină. Pe măsură ce procesul de depunere se desfășoară, concentrația adionilor crește cu atît mai rapid cu cît se află mai departe de locul de creștere. În felul acesta apare un gradient de concentrație. Timpul pentru a se ajunge la starea staționară a concentrației adionilor depinde atît de difuzia pe suprafață a acestora cît și de viteza procesului parțial anodic. Dacă difuzia pe suprafață este etapa ce controlează viteza procesului, constanta de timp a tranzientului crește o dată cu creșterea supratensiunii catodice, dar devine independentă de supratensiune la valori ale acesteia pentru care transferul de sarcină preia controlul vitezei. La aceste valori ale supratensiunii, constanta de timp depinde de densitatea dislocațiilor și crește pe măsură ce constanta de viteză ($v_{ad,0}$) a difuziei pe suprafață descrește. În aceste condiții autorii acestui model au arătat că distribuția adionilor în stare staționară este dată de ecuația :

$$C_{ad,x} - \left(\frac{D}{k_{a,\eta}}\right)\left(\frac{\partial^2 C_{ad,x}}{\partial x^2}\right) = C_{ad,\infty} \quad \text{(IX.1,38)}$$

în care :

$$C_{ad,\infty} = \frac{i_c}{zFk_{a,\eta}} = C_{ad,0}\exp\left[-\frac{zF\eta_{tr}}{RT}\right] \quad \text{(IX.1,39)}$$

unde $k_{a,\eta}$ este constanta de viteză pentru procesul local anodic, η_{tr} supratensiunea de transfer de sarcină, iar i_c curentul local catodic.

Ecuația (IX.1,39) arată că $C_{ad,\infty}$ reprezintă concentrația adionilor la un punct atît de îndepărtat de locurile de creștere a cristalului încît $\partial^2 C_{ad,x}/\partial x^2 \to 0$.

Pentru rezolvarea ecuației (IX.1,38) se folosesc condițiile limită :

$$C_{ad,x=0} = C_{ad,0} \quad \text{(IX.1,40)}$$

care corespund situației în care echilibrul rămîne neperturbat la liniile de creștere a cristalului, cînd :

$$(\partial C_{ad,x}/\partial x)_{x=x_0} = 0 \qquad \text{(IX.1,41)}$$

Rezolvînd ecuația (IX.1,38) cu ajutorul ecuațiilor (IX.1,40) și (IX.1,41), se obține :

$$\frac{C_{ad,x}}{C_{ad,0}} = \exp\left[\frac{-zF\eta_{tr}}{RT}\right] + \frac{1 - \exp(-zF\eta_{tr}/RT)}{1 + \exp[-2(i_0/zFv_{ad,0})^{1/2}p]} \times$$

$$\times \left\{\exp\left[\left(\frac{i_0}{zFv_{ad,0}}\right)^{1/2} p\left(\frac{x}{x_0} - 2\right)\right] + \exp\left[-\frac{i_0}{zFv_{ad,0}}\right]^{1/2} p\frac{x}{x_0}\right]\right\} \qquad \text{(IX.1,42)}$$

în care :

$$p = \exp(1 - \alpha)\, zF\eta_{tr}/RT \qquad \text{(IX.1,43)}$$

și

$$v_{ad,0} = DC_{ad,0}/x_0^2 \qquad \text{(IX.1,44)}$$

Damjanovic și Bockris [33] au introdus densitatea de dislocație N, ca fiind funcția inversă a separației locurilor de depunere ($2x_0$) :

$$N = 1/(2x_0)^2 \qquad \text{(IX.1,45)}$$

În acest fel, ecuația (IX.1,44) devine :

$$v_{ad,0} = 4\, DNC_{ad,0} \qquad \text{(IX.1,46)}$$

Pe baza acestor ecuații ei au putut calcula concentrația adionilor funcție de timp și poziția lor față de locurile de cristalizare, fapt deosebit de important pentru cinetica nucleerii cristalelor.

În legătură cu prezența dislocațiilor, Kita, Enyo și Bockris [35] au dovedit că nu este corect să se considere că toate dislocațiile sînt active în procesul de electrocristalizare și în consecință, a se baza pe considerația că ceea ce determină distanța medie de difuzie este numărul lor total, aceasta deoarece dislocațiile șurub se rotesc. Totuși, ele nu se pot roti pînă nu se crecază o supratensiune care permite razei de rotație să aibă o valoare mai mare decît mărimea critică. Acești autori au arătat că numai o anumită fracție din dislocații este activă. Această fracție este :

$$\exp[-(2A\,\gamma/\beta zF\eta_{tr})^2 N_{dis} \qquad \text{(IX.1,47)}$$

în care A este greutatea atomică, γ energia de suprafață a muchiei, β densitatea, iar N_{dis} este numărul de dislocații.

1.4. *Influența difuziei ionilor în soluție asupra electrodepunerii metalelor.* Kasper [36] a constatat de mai multă vreme că atunci cînd la suprafața unui catod curentul are o repartiție neuniformă, viteza de depunere catodică este și ea neuniformă, ceea ce conduce la depuneri de grosimi inegale, cu structură rugoasă. Această comportare este cunoscută sub denumirea generală de putere de pătrundere slabă. Atunci, în soluția de electrolit se introduc aditivi speciali și se obțin straturi cu o rugozitate mult mai redusă (nivelarea neregularității suprafeței), cînd se spune că

[35] H. Kita, M. Enyo, J. O'M. Bockris, *Can. J. Chem.*, **39**, 1670 (1961).

[36] C. Kasper, *Trans. Electrochem. Soc.*, **77**, 353 (1940 **77**, 365 (1940) ; **78**, 131 (1940).

există o putere de pătrundere bună a băii sau chiar apar suprafețe lucioase. Aceste două efecte contrare sînt determinate de limitări ale procesului de transport prin difuzie al ionilor din soluție la stratul dublu.

Dezvoltarea suprafețelor rugoase și inițierea creșterii dendritelor (cristale aciculare) a fost abordată teoretic de către Despic și colaboratorii[37] care au elaborat un model în conformitate cu care suprafața electrodului conține microrugozități înainte de începerea electrodepunerii. Aceste microrugozități au o grosime mult mai mică decît grosimea stratului de difuzie care se instaurează în soluție în condiții hidrodinamice specifice, cînd procesul de depunere are loc sub control mixt (transfer de sarcină și difuzie). Ei au arătat că microrugozitatea inițială a suprafeței tinde să se amplifice exponențial în timp, astfel că după un anumit timp protruziunile apar vizibile, aceasta ca urmare a faptului că densitatea de curent este funcție exponențială de timp, cu o constantă de timp dependentă de concentrația ionilor ce se depozitează.

Mecanismul procesului de nivelare și de formare a suprafețelor lucioase a fost studiat de Kardos [38] și Foulke [39]. Ei au arătat că viteza de depunere depinde de concentrația aditivilor în soluție, deoarece ei se adsorb pe suprafață blocînd locurile de înglobare a ionilor în rețeaua cristalină sau inhibînd difuzia adionilor pe suprafață. Mecanismul propriu-zis al nivelării, propus de Kardos, constă deci în adsorbția aditivilor pe suprafața metalică, care are ca rezultat scăderea curentului de depunere la un anumit potențial de depunere. Acoperirea suprafeței cu aditiv nu este un proces de echilibru, ci este un proces controlat de difuzia aditivului pe suprafața electrodului. Dar, cum difuzia este controlată de grosimea stratului de difuzie, Kardos și Foulke au arătat că aditivii se adsorb mai mult pe microasperități și mai puțin pe microdepresiuni, astfel că viteza de depunere pe microasperități devine mai mică decît pe microdepresiuni, în felul acesta realizîndu-se nivelarea.

Fenomenul formării straturilor galvanice lucioase este mult mai complex și mai puțin cunoscut decît nivelarea. El depinde nu numai de difuzie ci și de factori structurali ai depozitului.

1.5. *Cristalografia depunerilor metalice.* Structura cristalină a straturilor metalice electrodepuse depinde atît de proprietățile cristalografice fundamentale ale metalului ce se depozitează cît și de condițiile în care are loc cristalizarea. Dintre factorii care influențează structura electrodepunerii menționăm : a) prezența straturilor adsorbite (anioni, dipoli de solvent, ioni solvatați) ; b) prezența cîmpului electrostatic în stratul dublu electric ; c) diferențe între tipurile de interacții ale diverselor specii adsorbite cu substratul pe care are loc electrodepunerea (interacții ce au loc înainte de înglobarea adionilor în rețeaua cristalină) ; d) diferențe între vitezele de transport a speciilor la substrat, cu alte cuvinte, influența difuziei asupra creșterii cristaline ; e) rolul potențialului de electrod atît asupra formei morfologice a depozitului, cît și asupra texturii acestuia.

Din punct de vedere morfologic au fost puse în evidență, de diferiți cercetători, forme variate ale cristalelor individuale ale electrodepozitelor. Examinînd bogata literatură de specialitate se disting următoarele forme

---

[37] A. R. Despic, J. Diggle, J.C.M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 507 (1968).

[38] A. Kardos, *Tech. Proc. Am. Electroplaters Soc.*, 43, 181 (1956).

[39] D. G. Foulke, O. Kardos, *ibid.*, 43, 171 (1956).

cristaline ale depunerilor catodice: straturi [40-42] etc.; piramide [43,44]; blocuri [45]; spirale [46,47]; dendrite (depozite de forma frunzelor de brad [48,49]. În afara acestor structuri, pot fi menționate și altele, ca de exemplu cristale cubice, structuri în șiruri, monocristale de tip acicular (*whiskere*).

În legătură cu morfologia straturilor electrodepuse, Seiter și Fischer[43] au arătat că există o strînsă corelație între formele de creștere a cristalelor și densitatea de curent de depunere. Astfel, la valori mici ale densității de curent, 1—5 mA·cm^{-2}, depunerile de cupru au formă piramidală, la densități de curent cuprinse între 5 și 20 mA·cm^{-2} depunerile au forma de straturi, iar peste 20 mA·cm^{-2} ele au o structură policristalină. În realitate este vorba de o dependență, nu atît de densitatea de curent, cît de supratensiunea aplicată la electrod, deoarece atît concentrația adionilor și distribuțiile locale ale densității de curent cît și formarea nucleilor critici de depunere, precum și adsorbția diferitelor specii chimice prezente în soluție sînt dependente de potențial.

Efectul impurităților. S-a constatat [44,50] că prezența unor cantități foarte mici de impurități în soluțiile de electrolit, care se pot adsorbi pe suprafața metalului suport, pot provoca schimbări profunde în morfologia stratului electrodepus. Urmărind formarea depunerilor de cupru în prezența unor aditivi organici, Bockris și colaboratorii [45,51] au fost în măsură să stabilească, pe baza izotermelor de adsorbție, relații între formele de creștere și cantitatea de material organic adsorbit. Așa de exemplu, ei au constatat că distanța dintre treptele feței notată cu indicii Miller 100, se modifică în comparație cu soluția pură, la aceeași densitate de curent, chiar la acoperiri foarte scăzute (10^{-4}) cu n-decilamină. Turner și Jonnson [52] au arătat că adaosul de n-decilamină transformă depunerile de tip piramidal, formate la densități mici de curent, în structuri de blocuri. De asemenea, s-a constatat că însuși modul de purificare (folosirea adsorbanților puternici ca Al_2O_3, cărbune activ sau numai recristalizarea sării) a soluției de electrolit, poate produce modificări morfologice ale depunerilor metalice, la aceleași valori ale densității de curent sau la aceeași valoare a potențialului de depunere.

Textura este un factor cristalografic ce se referă la orientarea depunerii cristaline față de substrat, într-o singură direcție, celelalte două direcții rămînînd dispuse dezordonat.

Au fost urmărite texturi ale depunerilor metalice ce au o orientare într-o direcție perpendiculară pe substrat [53-55], arătîndu-se că ele depind de metalul suport și de electrolitul utilizat.

---

[40] M. Volmer, *Z. phys. Chem.*, A 102, 267 (1922).
[41] A. T. Vagramian, K. M. Gorbunova, *Acta Physicochimica URSS*, 7, 683 (1937).
[42] G. Wraglen, *Electrochim. Acta*, 2, 130 (1960).
[43] H. Seiter, H. Fischer, *Z. Elektrochem.*, 63, 249 (1959).
[44] N. A. Economou, H. Fischer, D. Trivich, *Electrochim. Acta*, 2, 196 (1960).
[45] A. Damjanovic, M. Pannovic, J. O'M. Bockris, *Electrochim. Acta*, 10, 111 (1965).
[46] M. A. Streinberg, *Nature*, 170, 1119 (1952).
[47] R. Kaișev, E. Budevski, J. Malinovski, *Z. phys. Chem (Leipzig)*, 204, 348 (1955).
[48] V. Kohlschütter, F. Ubersax, *Z. Elektrochem.*, 31, 72 (1924).
[49] J. H. Barton, J. O'M. Bockris, *Proc. Roy. Soc.*, A 268, 485 (1962).
[50] S. C. Barnes, G. G. Storey, H. Pick, *Electrochim. Acta*, 5, 79 (1960).
[51] A. Damjanovic, T. H. V. Setty, J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 129 (1966).
[52] D. R. Turner, G. R. Johnson, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 798 (1962).
[53] G. I. Finch, A. G. Quarnell, H. Wilman, *Trans. Faraday Soc.*, 31, 1051 (1935).
[54] N. A. Pangarov, V. Velinov, *Electrochim. Acta*, 11, 1753 (1966).
[55] N. A. Pangarov, S. D. Vitkova, *ibid.*, 11, 1719; 1733 (1966).

Relația dintre mecanismul de creștere a fiecărei trepte și morfologia macroscopică ce rezultă pentru un depozit policristalin nu este ințeleasă în întregime. Totuși, principiile cinetice generale discutate mai sus conduc la aprecierea că, atît viteza, cît și mecanismul depunerii sînt diferite, pe suprafețe ale cristalului cu indici Miller diferiți. Așa cum au arătat Mattsson și Bockris [56] aceste diferențe apar datorită următorilor factori: a) valoarea diferită a lucrului de extracție electronic pe diferite fațete ale unui cristal; b) valoarea diferită a energiei de adsorbție a solventului pe diferite fațete; c) valorile diferite ale energiilor de coordinare pentru atomii proaspăt depuși. Aceste variații ale vitezei de depunere pe diferitele fațete ale unui cristal vor conduce la dezvoltarea preferențială a anumitor fețe în detrimentul altora și, în consecință, la morfologia caracteristică a depozitului.

Astfel, dacă se va lua cazul simplu al unui cristal care are suprafețe ce conțin trepte cu muchii și colțuri, trebuie să precizăm că aceste trepte sînt de fapt straturi atomice, denumite microtrepte. La aparatele optice aceste microtrepte sînt invizibile, dar sînt vizibile treptele cu grosimi de mii și zeci de mii de ori mai mari, denumite macrotrepte. Macrotreptele se formează din microtrepte, iar viteza lor de formare depinde de viteza de deplasare a microtreptelor. Viteza de deplasare a microtreptelor depinde de: a) indicele Miller al feței cristalului ce conține defectele de suprafață; b) apropierea dintre trepte și anume, cu cît acestea vor fi mai apropiate, cu atît se vor mișca mai încet; c) prezența impurităților adsorbite. Microtreptele vor crește numai pînă cînd vor întîlni o impuritate pe suprafața metalică. Procesul creșterii preferențiale a feței cristalului este ilustrat în figura IX.6.

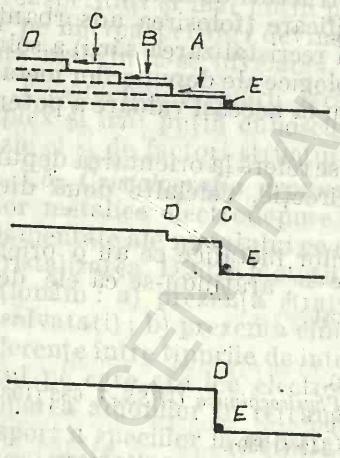


Fig. IX.6. — Creșterea preferențială a cristalului. *a*) Suprafață originală cu microtrepte: *A*, *B*, *C*, *D* — microtrepte; *E* — impuritate adsorbită; ↓ depunere și difuzie. *b*) Creșterea preferențială a microtreptelor cu apariția profilului original al cristalului. *c*) Față dezvoltată preferențial și profil original complet.

S-a constatat că această viteză de creștere diferită a fețelor cu indicii Miller ai unui cristal are drept consecință un fapt interesant și anume, fețele cu viteză mare de creștere tind să dispară, iar cele cu viteză mică de creștere tind să se dezvolte (vezi figura IX.7).

1.6. *Electrodepunerea aliajelor.* Din soluții de electrolit (sau topituri ionice care conțin ioni metalici diferiți) pot fi obținute așa-numitele

[56] E. Mattsson, J. O'M. Bockris, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1586 (1959).

aliaje electrochimice cînd este posibilă depunerea simultană (la același potențial) a ionilor. Condiția fundamentală a codepunerilor este deci aceea a echipotențialității dintre substrat și soluția de codepunere.

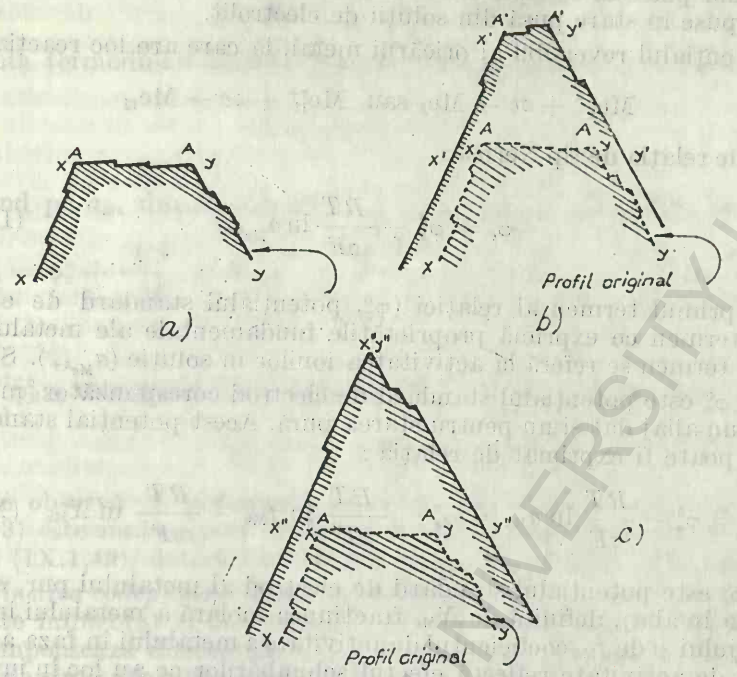


Fig. IX.7. — Diagramă ilustrativă a consecinței creșterii preferențiale a diferitelor fețe ale unui cristal: *a*) *A*—*A* este fața cu viteză mare de creștere, iar *x*—*x* și *y*—*y* sînt fețe cu viteză mică de creștere a cristalului original. *b* și *c*) arată stadiile de evoluție a morfologiei cristalului, din care se observă că fețele cu viteză mare de creștere dispar, iar fețele cu viteză mică de creștere se dezvoltă.

Astfel, două metale, Me_I și Me_{II}, pot codepune atunci cînd diferențele lor de potențial la stratul dublu electric în raport cu ionii lor în soluție, sînt exprimate de relația:

$$\varphi = \varphi_{eMe_I} + \eta_{Me_I} = \varphi_{eMe_{II}} + \eta_{Me_{II}} \qquad \text{(IX.1.48)}$$

în care φ_e sînt potențialele reversibile de electrod iar η sînt supratensiunile de depunere.

Se pot obține trei tipuri diferite de aliaje pe cale electrochimică: a) amestecuri eutectice de cristalite metalice pure; b) soluții solide omogene; c) combinații intermetalice. Aceste tipuri de depuneri sînt descrise în diferite lucrări din care menționăm pe cele ale lui Gorbunova și Polukarov [57], Bockris și Despič [58] și mai ales cea a lui Brenner [59].

---

[57] K. M. Gorbunova, Yu. M. Polukarov, „Advances in Electrochemical Engineering", vol. 5, editor P. Delahay, Interscience, N. Y., 1967, p. 249.

[58] J. O'M. Bockris, A. R. Despič, „Physical Chemistry", vol. IX B, „Electrochemistry", editor H. Eyring, Academic Press, N. Y., 1970 p. 611—730.

[59] A. Brenner, „Electrodeposition of Alloys. Principles and Practice", Academic Press, N. Y., 1963.

Termodinamica codepunerii metalelor. Foerster [60] a arătat, prima oară, că este posibilă o îndepărtare apreciabilă a potențialului de echilibru al unui metal dintr-un aliaj față de cel al metalului pur, în felul acesta fiind posibilă codepunerea unor metale care altfel nu ar putea fi electrodepuse în stare pură din soluții de electrolit.

Potențialul reversibil al oricărui metal, la care are loc reacția :

$$Me_I^{z+} + ze \rightarrow Me_I \text{ sau } Me_{II}^{z+} + ze \rightarrow Me_{II}$$

este dat de relația de tip Nernst :

$$\varphi_e = \varphi_x^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} \qquad \text{(IX.1,49)}$$

în care, primul termen al relației (φ_x^0, potențialul standard de electrod) este un termen ce exprimă proprietățile fundamentale ale metalului, iar al doilea termen se referă la activitatea ionilor în soluție ($a_{Me^{z+}}$). Se precizează că φ_x^0 este potențialul standard de electrod corespunzător metalului dat într-un aliaj dat și nu pentru starea pură. Acest potențial standard de electrod poate fi exprimat de relația :

$$\varphi_x^0 = \varphi_e^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{Me} = \varphi_e^0 - \frac{RT}{zF} \ln f_{Me} - \frac{RT}{zF} \ln X_{Me} \qquad \text{(XI.1,50)}$$

în care φ_e^0 este potențialul standard de electrod al metalului pur, a_{Me} activitatea sa în aliaj, definită de X_{Me} fracțiunea molară a metalului în cristalitul aliajului și de f_{Me} coeficientul de activitate a metalului în faza aliajului. Factorul de activitate reflectă efectul schimbărilor ce au loc în jurul unui atom de metal în rețeaua cristalină a unui aliaj, față de situația similară din metalul pur, asupra energiei libere standard a atomului respectiv, adică :

$$-\frac{RT}{zF} \ln f_{Me} = -\frac{\Delta G^0_{Me,Al}}{zF} = \varphi^0_{Me,Al} \qquad \text{(IX.1,51)}$$

unde $\Delta G^0_{Me,Al}$ este variația în energia liberă standard, iar $\varphi^0_{Me,Al}$ variația în potențialul standard de electrod al unui mol de metal Me atunci cînd este introdus într-o cantitate mare de aliaj de compoziție dată.

Rolul activității ionului în soluție. Pentru a putea codepune reversibil metalele, este necesar a obține în aliaj potențiale de echilibru egale pentru toate metalele ce codepun. Aceasta este posibil a se realiza prin modificarea activității ionilor pentru a compensa diferența de potențial existentă între diferitele metale (vezi ec. (IX. 1,48)). Deoarece în practică nu pot fi modificate semnificativ, pe această cale, diferențele mari între potențialele standard de electrod pentru parteneri metalici îndepărtați mult între ei în scara potențialelor standard de electrod, o cale obișnuită pentru a înlătura această dificultate este aceea a complexării ionilor cu un agent de complexare potrivit (în cazul depunerii alamei, complexarea Cu și a Sn se face cu ionul complexant CN^-), cu o afinitate mai mare de legare pentru ionul metalic cu potențialul standard mai pozitiv. Aceasta conduce

[60] F. Foerster, „Elektrochemie Wässeriger Lösungen", Barth, Leipzig, 1931, p. 368.

la o variație suplimentară a valorii potențialului standard, față de cea a metalului pur în soluție necomplexată. Dacă se ia reacția de echilibru dintre un metal Me^{z+} și un ligand X,

$$Me^{z+} + nX \rightleftharpoons MeX_n^{z+}$$

constanta termodinamică de stabilitate K_{MeX} poate fi scrisă sub forma:

$$K_{MeX} = \frac{a_{MeX}}{a_{Me}a_X^n} \qquad (IX.1,52)$$

Înlocuind pe a_{Me} din ecuația (IX.1,52) în ecuația (IX.1,49), se obține:

$$\varphi_e = \varphi_x^0 + \frac{RT}{zF}\ln K_{MeX} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{MeX}}{a_X^n} = \varphi_{MeX}^0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{MeX}}{a_X^n} \qquad (IX.1,53)$$

în care φ_{MeX}^0 este potențialul standard de electrod pentru noua reacție de electrod:

$$MeX_n^{z+} + ze \rightleftharpoons Me + nX$$

Se observă că potențialul standard de electrod φ_{MeX}^0 din ecuația (IX.1,53) este mai negativ decît potențialul standard de electrod φ_x^0 din ecuația (IX.1,49), datorită activității mari a ligandului X în soluție.

Cinetica codepunerii. Ecuația (IX.1,48) arată că procesul de codepunere este influențat și de condițiile cinetice exprimate de supratensiune, care compensează diferențele dintre potențialele reversibile. Aceste efecte depind de tipul aliajului. Astfel, la sisteme binare cu eutectic s-a constatat că viteza de depunere a unui metal este mai mică decît cea pe metal pur, deoarece aria efectivă pentru depunerea fiecărui metal din aliaj este mai mică decît aria de depunere pentru metalul pur. În acest fel, densitatea de curent aparentă i''_{Me_I} pentru depunerea unui ion metalic, la o anumită valoare a supratensiunii, este [57]:

$$i''_{Me_I} = i_{Me_I}\frac{S_{Me_I}}{S_{Me_I} + S_{Me_{II}}} \qquad (IX.1,54)$$

în care S_{Me_I} și $S_{Me_{II}}$ sînt suprafețele acoperite de metalele Me_I și Me_{II}.

Pentru aliaje de tip soluție solidă, s-a arătat că deoarece energia liberă a metalului în aliaj ΔG_{Al}^0 diferă semnificativ de aceea din metalul ΔG_{Me}^0 și energia de activare $\beta\Delta G_{MeAl}^0$ a procesului de depunere a metalului va fi afectată. Astfel, dacă k_{Me} este constanta de viteză pentru depunerea metalului în fază pură, iar k_{Al} este constanta de viteză pentru depunerea metalului în aliaj, ultima va diferi de prima prin:

$$k_{Al} = k_{Me}\exp\left[-\frac{\beta\Delta G_{MeAl}^0}{RT}\right]. \qquad (IX.1,55)$$

Excepții de la această comportare au loc atunci cînd există o stare intermediară între starea de tranziție și starea finală, neafectată prin aliere.

Biblioteca [illegible] Politehnic

1.7. *Electrodepunerea pulberilor metalice.* Între tipurile de cristale electrodepuse, dendritele pot căpăta structuri morfologice variate. În mod special, menționăm depunerile fine, sub formă de pulbere, care se formează în condițiile unei supratensiuni mari și a unei concentrații a ionilor relativ ridicată. Ele sînt interesante atît din punct de vedere teoretic cît și din punct de vedere practic, al formării pulberilor metalice, cu largi utilizări în metalurgie.

Caracteristicile principale ale acestor depuneri metalice sînt următoarele:

1) O gamă largă a dimensiunii particulelor, care se întinde de la 100 Å la 100 μm.

2) În condiții potențiostatice, formarea pulberilor metalice are loc numai în domeniul curentului limită de difuzie. În plus, aceste depozite nu se formează decît atunci cînd se ating valori negative apreciabile ale supratensiunii, după ce s-a ajuns la valoarea inițială a potențialului pentru atingerea curentului limită de difuzie. Acest lucru a fost arătat de către Atanasiu și Căluşaru [61] pentru depuneri de cupru în soluția acidă de sulfat de cupru, care permite să se delimiteze regiunea din curba de polarizare în care apare electrodepunerea pulberii.

3) În condiții galvanostatice există o valoare critică a densității de curent peste care se poate forma depunerea sub formă de pulbere. Această valoare, în general, este egală cu valoarea curentului limită de difuzie [61,62].

4) La valori egale sau mai mari decît valoarea curentului critic, se observă o perioadă de inducție pînă cînd apar cristalele de pulbere metalică. Această perioadă de inducție s-a constatat că este egală cu timpul de tranziție din cronopotențiometrie.

5) Tranziția de la un depozit afînat și neaderent la un depozit aderent și compact este promovată de creșterea concentrației sării metalice și creșterea temperaturii, de creșterea vitezei de agitație a soluției precum și de descreșterea densității de curent, a viscozității și de descreșterea concentrației electrolitului indiferent.

6) Mărimea particulei electrodepuse este de asemenea afectată puternic de condițiile electrolizei. Astfel, dimensiunea particulei crește atunci cînd crește concentrația ionilor metalici în soluție, cînd scade densitatea de curent, cînd crește temperatura sau cînd crește viteza de mișcare a fluidului [63-65]. Încercări pentru a explica acest comportament au fost făcute de către Ib[illegible], iar Ryoichi și colaboratorii [66] au elaborat o teorie privind formarea cristalelor de pulberi metalice, conform căreia creșterea pulberii este interpretată pe baza instabilității implicate în procesul de difuzie a ionilor ce se electrodepun. Pe baza calculelor ei au ajuns la concluzia că depunerile catodice sînt întotdeauna instabile, astfel că este de așteptat ca să aibă loc creșteri neregulate ale suprafeței metalice sub controlul difuziei. În continuare, ei au calculat pentru diferite condiții ale electrolizei vitezele dominante ale creșterii precum și dimensiunea

---

[61] I. Atanasiu, A. Căluşaru, *Studii și cercetări de metalurgie*, 2, 337 (1957).
[62] N. Ibl, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1149 (1956); „Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", vol. 2, editor P. Delahay etc., J. Wiley, N. Y., 1962, p. 106.
[63] H. J. V. Tyrrell, *J. Inst. Metals*, 76, 17 (1949).
[64] F. Wills, E. J. Clugston, *J. Electrochem. Soc.*, 106, 362 (959).
[65] D. W. Drumiler, R. W. Moulton, G. L. Putman, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 2099(1950).
[66] Ryoichi Aogaki, Koichi Kitazawa, Yutaka Kose, Kazuo Fuechi, *Electrochim. Acta*, 25, 965 (1980).

cristalului neregulat ce se formează, ajungînd la concluzia finală că vitezele foarte mari de creștere și instabilitatea conduc la formarea de pulberi.

1.8. *Cementarea metalelor.* Reacția de cementare sau de deplasare este reacția în care un metal înlocuiește cationii altui metal, care are potențialul standard de electrod mai electropozitiv decît primul, dintr-o soluție de electrolit sau o topitură ionică.

Strickland și Lawson [67] precum și Power și Ritchie [68-71], studiind un mare număr de reacții de cementare, au arătat că întotdeauna viteza lor este influențată de condițiile hidrodinamice de la suprafață. Din acest motiv, cel mai convenabil mod de a studia cinetica reacțiilor de cementare este acela de a folosi tehnica electrodului disc rotativ. Ca urmare a studiilor făcute cu ajutorul electrodului disc rotativ, ei au constatat că aproape toate reacțiile de cementare au un mecanism asemănător și că sînt sub controlul difuziei. Baza considerației că reacția de cementare ar putea fi sub control difuziv o constituie teoria electrochimică a reacțiilor de cementare a lui Power și Ritchie conform căreia, toate reacțiile de cementare, care constau din reacții parțiale, al căror potențial redox diferă cu mai mult de 0,36 V, au viteze ce sînt controlate de fluxul de difuzie a cationilor la suprafața metalică.

În perioada inițială a reacției, viteza reacției la electrodul disc rotativ este aproximativ egală cu aceea calculată cu ajutorul ecuației pentru difuzia convectivă a lui Levich [72]. În acord cu această teorie, dacă viteza unei reacții de cementare este controlată de iuțeala cu care ionii reactanți, de concentrație C, difuzează la suprafața discului metalic, de suprafață A, și care se rotește cu viteza unghiulară ω, într-o soluție avînd viscozitatea cinematică ν, fluxul ionilor J este dat de ecuația :

$$J = 0{,}62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} AC = kAC \qquad \text{(IX.1,56)}$$

D fiind coeficientul de difuzie. Atunci cînd are loc o asemenea reacție folosind un volum (V) de reactant constant, cinetica reacției va fi de ordinul 1 :

$$-V \frac{dC}{dt} = kAC \qquad \text{(IX.1,57)}$$

Prin integrare, această ecuație conduce la :

$$2{,}303 \log (C_0/C) = kAt/V \qquad \text{(IX.1,58)}$$

în care C_0 este concentrația la $t = 0$.

Din relațiile (IX.1,56) și (IX.1,58) se observă că în reacțiile de cementare stadiul lent este difuzia la suprafața metalică și se vor comporta ca reacții de ordinul întîi, constanta de reacție fiind proporțională cu rădăcina pătrată a vitezei unghiulare. De asemenea, energiile de activare vor fi mai mici, nedepășind 20 kJ·mol^{-1}. Această comportare a fost pusă

---

[67] P. H. Strickland, F. Lawson, Proc. Austral. Inst. Min. Metall, 237, 71 (1971).

[68] G. P. Power, I. M. Ritchie, „Modern Aspects of Electrochemistry", vol. 11, editori B. E. Conway, J. O'M. Bockris, Plenum Press, N. Y., London, 1975, p. 199.

[69] G. P. Power, I. M. Ritchie, *Electrochim. Acta*, 22, 365 (1977).

[70] G. P. Power, I. M. Ritchie, *Austral. J. Chem.*, 29, 699 (1976).

[71] J. T. T. Pang, I. M. Ritchie, *Electrochim. Acta*, 27, 683 (1982).

[72] V. G. Levich, „Physicochemical Hydrodynamics", Prentice Hall, New Jersey, 1962

foarte clar în evidență de către Power și Ritchie [69], mai ales pentru sistemul mercur (II) | cupru :

$$Hg^{++} + Cu \rightleftharpoons Hg + Cu^{++}$$

pentru care potențialele standard redox $Hg^{++}|Hg$ și $Cu^{++}|Cu$ diferă cu 0,565 V și deci se încadrează în categoria reacțiilor de cementare controlate de difuzie.

Sînt reacții de cementare în care stratul depus produce fie o creștere, fie o scădere a vitezei de reacție. Strickland și Lawson [67] au arătat că formarea unor depozite rugoase produce mărirea vitezei de reacție, pe cînd formarea unor straturi de cementare de structură fină produce scăderea vitezei de cementare, deoarece în acest caz are loc separarea efectivă a reactanților [73].

Reacțiile de cementare sînt procese electrochimice ce pot fi interpretate pe baza cunoscutelor diagrame de polarizare de tip Evans (folosite la interpretarea procesului de coroziune electrochimică). Pentru studiul cementării se pot determina curbele de polarizare pentru depunerea catodică și pentru dizolvarea anodică pe electrozi puri sau parțial cementați.

Reacțiile de cementare au dobîndit o largă utilizare, mai ales în hidroelectrometalurgie și în sursele electrochimice de energie, astfel că actualmente se manifestă un interes crescînd pentru studiul și cunoașterea lor.

2. DIZOLVAREA ANODICĂ A METALELOR

2.1. *Generalități.* Dizolvarea anodică a metalelor poate decurge prin aceleași etape, desigur inversate, ca și procesul de depunere catodică. Această reversibilitate este limitată la condițiile de potențial și viteză, apropiate de valorile de echilibru. Există însă întodeauna posibilități ca reacția să decurgă pe căi alternative care sînt favorizate atunci cînd potențialul capătă valori pozitive față de potențialul de echilibru. Ireversibilitatea poate să apară chiar în stadiul de desprindere din rețeaua cristalină, astfel că centrele cele mai active pentru depunere nu sînt întotdeauna cele mai active la dizolvare. Subliniem că cunoașterea gradului de ireversibilitate este limitată, iar factorii care îl influențează sînt puțin cunoscuți.

Procesul de dizolvare anodică a metalelor poate să decurgă cu formare de ioni metalici liberi sau poate să aibă loc cu formare de produși insolubili, caracteristici stării pasive.

Studiul asupra procesului de dizolvare anodică a metalelor a căpătat o importanță foarte mare în ultima vreme, datorită implicării sale în procesele de coroziune, în dezvoltarea pilelor galvanice moderne precum și în procesele de prelucrare dimensională electrochimică a metarialelor metalice, în special, strunjirea electrochimică.

Au fost efectuate în cursul timpului cercetări intense asupra dizolvării anodice a diferitelor metale în soluții apoase și neapoase, dar, fără îndoială, cele mai numeroase studii au avut ca obiect fierul. De aceea,

[73] E. A. von Hahn, T. R. Ingraham, *Trans. Metall. Soc. A.I.M.E.*, 239, 1895 (1967).

în cele ce urmează, vom prezenta mecanismul de dizolvare anodică a acestui metal. În soluții apoase studiile au fost întreprinse în medii acide neutre și alcaline, în absența sau în prezența oxigenului sau a unor anioni adsorbabili, ca de exemplu Cl^-, Br^-, I^-. Cu toate că reacția de dizolvare a fierului este cea mai studiată, mecanismul dizolvării anodice nu este complet lămurit nici azi. Depinzînd de pH-ul soluției apoase, produsul final de dizolvare în soluții apoase acide este ionul Fe^{++}, iar în soluții alcaline și ionul $HFeO_2^-$ care hidrolizează formînd $Fe(OH)_2$. În ambele cazuri, reacția anodică generală decurge în etape consecutive sau chiar paralele, din care una este stadiul lent.

Dintre numeroasele mecanisme de reacție propuse de diferiți cercetători în decursul timpului, au căpătat o utilizare mai largă doar trei, și anume : mecanismul Kabanov [74], pentru soluțiile alcaline, iar mecanismele Heusler [75] și Bockris [76-77], pentru mediile acide. Deosebirile dintre aceste mecanisme se referă în special la valorile parametrilor cinetici obținuți experimental, ca de exemplu valorile pantelor Tafel și ordinul de reacție în raport cu ionii H^+ sau OH^-.

Înainte de a discuta concluziile recente privitoare la mecanismul dizolvării anodice a fierului, vom prezenta caracteristicile celor trei mecanisme amintite mai sus.

2.1.1. *Mecanismul Kabanov.* Acest mecanism a fost postulat de autori pentru a explica rezultatele lor privind dizolvarea și pasivarea fierului în medii alcaline, avînd următoarele etape :

$$Fe + OH^- \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Fe(OH)_{ads} + e \qquad (I)$$

$$Fe(OH)_{ads} + OH^- \xrightarrow{lent} FeO_{ads} + H_2O + e \qquad (II)$$

FeO_{ads} se dizolvă în NaOH formînd :

$$FeO_{ads} + OH^- \rightleftharpoons HFeO_2^- \qquad (III)$$

Prin hidroliză, $HFeO_2^-$ precipită sub formă de :

$$HFeO_2^- + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + OH^- \qquad (IV)$$

Se observă că în acest mecanism prima etapă este reacția de descărcare a OH^- pentru a forma produsul de adsorbție $Fe(OH)_{ads}$. Kabanov a arătat că, presupunînd bariere de energie simetrică și grade de acoperire cu intermediari neglijabili, vitezele electrochimice ale acestei reacții reversibile sînt exprimate de relațiile :

$$i_1 = k_1 [OH^-] \exp [\varphi F/2RT] \qquad (IX.2,1)$$

$$i_1' = k_1' [Fe(OH)_{ads}] \exp [-\varphi F/2RT] \qquad (IX.2,2)$$

În acest fel dependența concentrației speciei $Fe(OH)_{ads}$ de potențial este dată de relația :

$$Fe(OH)_{ads} = k_1/k_1' [OH^-] \exp [\varphi F/RT] \qquad (IX.2,3)$$

---

[74] B. Kabanov, R. Burstein, A. N. Frumkin, *Disc. Faraday Soc.*, 1, 259 (1947).
[75] K. E. Heusler, *Z. Elekrochem.*, 62, 582 (1958).
[76] J. O'M. Bockris, D. Drazic, A. R. Despic, *Electrochim. Acta*, 4, 325 (1961).
[77] J. O'M. Bockris, D. Drazic. *Electrochim. Acta*, 7, 293 (1962).

Alte caracteristici ale acestui mecanism sînt următoarele :

Reacția generală este controlată de o singură etapă lentă, reacția (II), care conduce la formarea FeO_{ads}, a cărei viteză de reacție este exprimată de relația :

$$i_2 = k_2 [Fe(OH)_{ads}][OH^-] \exp[\varphi F/2RT] \qquad (IX.2,4)$$

Din ecuațiile (IX.2,3) și (IX.2,4) urmează că pantele Tafel sînt : $\frac{d\varphi}{d \ln i} = \frac{2}{3}\frac{RT}{F}$, pentru care coeficientul de transfer $\alpha = 1,5$, iar ordinul de reacție în raport cu ionul OH^-, $z_{OH^-} = 2$. Pantele Tafel determinate experimental de autori pentru densități de curent mai mari decît 10^{-6} A·cm^{-2} au avut valoarea de 40 mV.

Etapa lentă este urmată de reacția rapidă (III) care formează anionul solubil $HFeO_2^-$. Acesta suferă o hidroliză în soluție, formînd hidroxidul feros $Fe(OH)_2$, care precipită în imediata vecinătate a electrodului conducînd la pasivarea metalului.

Kabanov a comparat viteza de dizolvare a Fe în soluții acide și alcaline prin extrapolarea liniilor Tafel pentru dizolvarea anodică în soluții acide la potențiale corespunzătoare procesului de dizolvare în soluții alcaline. În acest fel s-a constatat că dizolvarea anodică a Fe în soluții alcaline decurge cu o viteză de 10^4 ori mai mare decît în soluții acide. De aici se trage concluzia că mecanismul de dizolvare în soluții acide este diferit de cel în soluții alcaline, cu toate că în acestea din urmă viteza de dizolvare scade rapid din cauza pasivării.

2.1.2. *Mecanismul Heusler.* Pornind de la observația lui Kabanov privitoare la viteza de dizolvare anodică a Fe în medii acide și alcaline, menționată de noi în paragraful precedent, Bonhoeffer și Heusler [78] au arătat că specia care intervine în reacțiile dizolvării anodice în medii alcaline este și în mediu acid, ionul OH^-, ca și în mediu alcalin. În medii acide se presupune că ionii OH^- provin din disocierea apei. Heusler [75] sugerează că în medii acide lipsite de ioni adsorbabili, creșterea vitezei de dizolvare odată cu creșterea pH-ului acid, ceea ce corespunde cu creșterea cantității de ioni OH^- disociați, este confirmată de aplicabilitatea ecuațiilor (IX.2,1) și (IX.2,2).

Schema mecanismului propus de Heusler este următoarea :

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons Fe(H_2O)_{ads} \qquad (I)$$

$$Fe(H_2O)_{ads} \rightleftharpoons Fe(OH^-)_{ads} + H^+ \qquad (II)$$

$$Fe(OH^-)_{ads} \rightleftharpoons Fe(OH)_{ads} + e \qquad (III)$$

$$Fe(OH)_{ads} + Fe \rightarrow FeFe(OH)_{ads} \text{ catalizator} \qquad (IV)$$

$$FeFe(OH)_{ads} + OH^- \xrightarrow{lent} FeOH^+ + Fe(OH)_{ads} + 2e \qquad (V)$$

$$FeOH^+ + H^+ \rightleftharpoons Fe^{++} + H_2O \qquad (VI)$$

Acest mecanism cuprinde reacțiile consecutive reversibile (I) — (IV), în care $Fe(OH)_{ads}$ joacă rolul de catalizator pentru reacția lentă (V), care este o reacție de cedare a doi electroni între Fe și OH^- pe suprafața stra-

[78] K. F. Bonhoeffer, K. E. Heusler, *Z. Elektrochem.*, 61, 122 (1957).

tului catalizator de $Fe(OH)_{ads}$, pentru a forma specia $FeOH^+$ care reacționează rapid cu H^+ pentru a forma Fe^{++} și apă (reacția (VI)).

Parametrii cinetici pentru acest mecanism sînt: panta Tafel $b_a = d\varphi/d \ln i = 30 \pm 4$ mV; coeficientul de transfer $\alpha = 2$, iar ordinul de reacție $z_{OH^-} = 2$.

2.1.3. *Mecanismul Bockris.* Dezavantajul principal al mecanismului Heusler este acela că postulează ca stadiu lent reacția de transfer electronic simultan a doi electroni (reacția (V)), care din punctul de vedere al tunelării, este o reacție puțin probabilă. Pentru a depăși acest inconvenient, Bockris și Reddy [79], bazați pe lucrările lui Bockris și colaboratorii [76,77], sugerează formarea speciei $FeOH^+$ de pe suprafața stratului de $Fe(OH)_{ads}$ prin reacția de transfer al unui singur electron. Acest mecanism este redat de schema următoare:

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons Fe(H_2O)_{ads} \quad (I$$

$$Fe(H_2O)_{ads} \rightleftharpoons Fe(OH^-)_{ads} + H^+ \quad (II$$

$$Fe(OH^-)_{ads} \rightleftharpoons Fe(OH)_{ads} + e \quad (III)$$

$$Fe(OH)_{ads} \xrightarrow{lent} FeOH^+ + e \quad (IV)$$

$$FeOH^+ + H^+ \rightleftharpoons Fe^{++} + 2H_2O \quad (V)$$

Etapa lentă în secvența reacțiilor componente ale acestui mecanism este reacția (IV) în care se formează ionul $FeOH^+$. Existența reală în medii acide a acestui ion, care se formează prin hidroliza sărurilor feroase, a fost pusă în evidență de Bockris și Damjanovic [80]. Reacția lentă (IV) este caracterizată de următorii parametri cinetici: $b_a = \dfrac{d\varphi}{d \ln i} = \dfrac{2}{3}\dfrac{RT}{F} = 40$ mV, pentru care $\alpha = 3/2$, iar ordinul de reacție în raport cu ionul OH^- $z_{OH^-} = 1$.

Recent, Markovic [81] arată că mecanismul Bockris cu etapa lentă (IV) nu corespunde exigențelor termodinamice, deoarece se consideră existența ionului $FeOH^+$ la valori mici ale pH-ului. Or, calculele de echilibru termodinamic efectuate de Markovic au arătat că activitatea de echilibru la $a_{Fe^{++}} = a_{FeOH^+} \approx 10^{-1}$ M, pH 7. Dealtfel, Misawa [82] a elaborat o diagramă potențial — pH pentru sistemul Fe-H_2O la 25°C, arătînd că existența ionului $FeOH^+$ este caracteristică mediilor neutre și alcaline, în medii acide predominînd ionul $FeOH^{++}$.

Bazat pe aceste considerații termodinamice, Markovic propune un mecanism pentru dizolvarea anodică a Fe în medii acide, în care ionul $FeOH^+$ este înlocuit de ionul $FeOH^{++}$.

Exceptînd această observație a lui Markovic, modelele lui Heusler și Bockris pentru dizolvarea anodică a Fe au astăzi cea mai largă utilizare în literatura de specialitate, pentru descrierea procesului de dizolvare activă a fierului. O altă constatare generală, privitoare la reacția de dizol-

---

[79] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, „Modern Electrochemistry", vol. 2, Plenum Press, N. Y., 1970, p. 1080.

[80] J. O'M. Bockris, A. Damjanovic, „Modern Aspects of Electrochemistry", vol. 3, Butterworth, London, 1964, p. 268.

[81] T. Markovic, *Electrochim. Acta*, 26, 735 (1981).

[82] T. Misawa, *Corrosion Sci.*, 13, 659 (1973).

vare anodică a fierului, este aceea că ea depinde puternic de cantitatea de defecte structurale existente în metal. Astfel, Lorenz și colaboratorii [83] au arătat că fierul care conține o cantitate mare de defecte cristaline (fierul prelucrat la rece) se dizolvă după mecanismul Heusler, pe cînd fierul cu o

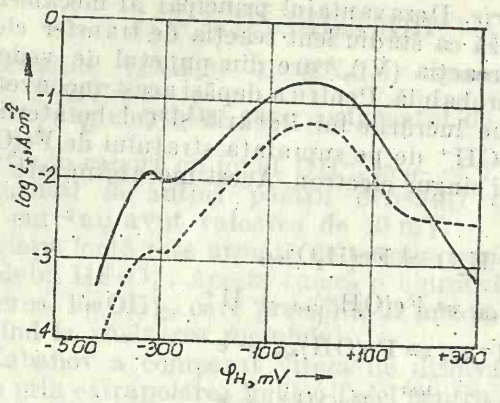


Fig. IX.8. — Comportarea anodică a fierului în soluții acide: —Fe/0,5 M Na_2SO_4 + + JM H_2SO_4, pH = 5,2; ---------- Fe/1 M $NaClO_4$ + JM $HClO_4$, pH = 4,1; $d\varphi/dt$ = 3mV·s^{-1}; T = 290K; electrod disc rotitor, 69 rotații pe minut.

densitate scăzută de defecte (fierul călit) se dizolvă după mecanismul Bockris.

2.2. *Comportarea anodică a fierului în medii acide și neutre.* În ultimii douăzeci de ani au fost efectuate studii aprofundate privind comportarea anodică a fierului, atît în medii acide, cît și în medii neutre. Concluzia principală care rezultă din aceste studii este aceea că din punct de vedere cinetic se disting patru regiuni ale curbelor de polarizare care implică mecanisme specifice ale dizolvării anodice și ale pasivării anodice, așa cum rezultă și din figura IX.8. Aceste mecanisme se referă la dizolvarea anodică activă, la tranziția în domeniul dizolvării active, prepasivare și formarea filmului de pasivitate [84,85]. Se observă din curba anodică două regiuni distincte de reacții pentru dizolvarea activă a fierului pînă la al doilea maxim al curbei dinaintea pasivării. Astăzi se cunosc numeroase detalii privind mecanismele de reacție, fără ca totuși să existe unanimitate de vederi asupra modului în care decurge procesul propriu-zis.

Lorenz și colaboratorii [84] au ajuns la concluzia că în medii acide lipsite de oxigen și specii absorbabile, fierul lipsit de defecte cristaline are un mecanism de dizolvare ca acela prezentat mai jos:

Dizolvarea activă, în conformitate cu mecanismul Bockris, are loc la supratensiuni mici:

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons (FeOH)_{ads} + H^+ + e \qquad (I)$$

$$(FeOH)_{ads} \xrightarrow{lent} FeOH^+ + e \qquad (II)$$

$$FeOH^+ + H^+ \rightleftharpoons Fe^{++} + H_2O \qquad (III)$$

Pentru specia adsorbită $(FeOH)_{ads}$, adsorbția are loc după o izotermă de tip Langmuir sau Temkin $0 < \theta_{(FeOH)_{ads}} < 1$.

---

[83] G. Eichkorn, W. J. Lorenz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **70**, 99 (1966); F. Hilbert, Y. Miyoshi, G. Eichkorn, W. J. Lorenz, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1919 (1971); H. Rosswag, G. Eichkorn, W. J. Lorenz, *Werkstoffe u. Korros.*, **25**, 86 (1974).

[84] J. Bessone, L. Karakaya, P. Lorbur, W. J. Lorenz, *Electrochim. Acta*, **22**, 1147 (1977); A.A. El Miligy, D. Geană, W J. Lorenz, *Electrochim. Acta*, **20**, 273 (1975).

[85] G. Bech Nielsen, *Electrochim. Acta*, **21**, 627 (1976); **23**, 425 (1978); **27**, 1382 (1982).

Domeniul de tranziție :

$$(FeOH)_{ads} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_{2\,ads} + H^+ + e \qquad (IV)$$

$$Fe(OH)_{2ads} + A^- \rightarrow FeOH^+ + A^- + OH^- \qquad (V)$$

pentru care adsorbția se face în conformitate cu izoterma Langmuir : $\theta_{Fe(OH)_{2\,ads}} \rightarrow 1$, iar A^- este o specie anionică.

Domeniul prepasiv :

$$Fe_S[Fe(OH)_2]_{ads} + A^- \xrightarrow{lent} FeOH^+ + (FeOH)_{ads} + A^- + e \qquad (VI)$$

$$Fe_S[Fe(OH)_2]_{ads} + H_2O \rightleftharpoons Fe_S[Fe(OH)_3]_{(fază\ oxid)} + H^+ + e \qquad (VII)$$

care au loc în condițiile izotermei Langmuir :

$$\theta_{Fe_S[Fe(OH)_3]} \rightarrow 1$$

Domeniul pasiv :

$$Fe_S[Fe(OH)_3]_{(fază\ oxid)} \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 3H^+ + 3e \qquad (VIII)$$

$$Fe_2O_3 + [Fe(OH)_2]_{ads} \rightleftharpoons Fe_3O_4 + H_2O \qquad (IX)$$

pentru care gradul de acoperire $\theta_{Fe_S[Fe(OH)_3]} = 1$.

Un mecanism asemănător pentru comportarea anodică a fierului a fost propus și de Epelboin și colaboratorii [86] folosind tehnica impedanței faradaice. Curentul anodic pentru acest mecanism global este dat de relația :

$$i_+ = i_{+II} + i_{+V} + i_{+VI} = \qquad (IX.2,5)$$

$$= 2Fk_2\theta_1 \exp\left[\frac{\alpha F\varphi}{RT}\right] + 2Fk_5 a_{A^-}\theta_2 + 3Fk_6 a_{A^-}\theta_2 \exp\left[\frac{\alpha F\varphi}{RT}\right]$$

în care $\theta_1 = \theta_{(FeOH)_{ads}}$, iar $\theta_2 = \theta_{[Fe(OH)_2]ads}$.

Folosind tehnica de lucru potențiostatică pentru electrodul disc rotativ, parametrii cinetici ai reacției globale, calculați de Lorenz și colaboratorii [85], sînt următorii :

Pentru dizolvarea activă :

$$\left(\frac{d\varphi}{d\log i_+}\right)_{a_1} = \frac{2{,}303\,RT}{(1+\alpha_{II})F};$$

$$\left(\frac{d\log i_+}{d\,pH}\right)_{\varphi,a_j} = +1; \quad \left(\frac{d\log i_+}{d\log a_{A^-}}\right)_{\varphi,a_j} = 0.$$

Primul maxim (1) :

$$\left(\frac{d\varphi_{max\,1}}{d\log a_{A^-}}\right)_{a_j} \approx 0;$$

$$\left(\frac{d\log i_{+max\,1}}{d\,pH}\right)_{a_j} = -0{,}5; \quad \left(\frac{d\varphi_{max\,1}}{d\,pH}\right)_{a_j} = -\frac{2{,}3RT}{F}$$

[86] I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, *Electrochim. Acta*, 20, 913 (1975).

BCU ASTRA CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

Domeniul prepasiv :

$$\left(\frac{d\varphi}{d\log i_+}\right)_{a_i} = \frac{2{,}303\,RT}{\alpha_{VI}F}\,;\quad \left(\frac{d\log i_+}{d\,pH}\right)_{\varphi,a_j} = 0\,;\quad \left(\frac{d\log i_+}{d\log a_{A^-}}\right)_{\varphi,a_j} = +1$$

Al doilea maxim (2) :

$$\left(\frac{d\log i_{+max\,2}}{d\,pH}\right)_{a_j} = -0{,}5\,;\quad \left(\frac{d\log i_{+max\,2}}{d\log a_{A^-}}\right)_{a_j} = +1$$

În acord cu aceste valori se observă că ordinul de reacție în raport cu anionul este zero în cazul dizolvării active a fierului, ceea ce arată că anionii nu sînt implicați în procesul de dizolvare activă. Această constatare este diferită de cea a lui Kolotîrkin și colaboratorii[87] care au măsurat valori pozitive ale ordinului de reacție în raport cu concentrația anionului sulfat, în mediu de acid sulfuric, ceea ce a condus pe acești autori la concluzia că anionii participă direct la mecanismul dizolvării active a fierului. S-a arătat totuși că aceste rezultate ale lui Kolotîrkin au fost determinate de ignorarea variației pH-ului, pe cînd în realitate ordinele de reacție electrochimică reale rămîn egale cu zero. Deatfel, valori zero ale ordinului de reacție al anionilor sulfat și perclorat au fost obținute și de alți autori [88,89].

Domeniul de tranziție. Dependența potențialului maximului 1 de pH este de 60 mV/pH, așa cum se observă din raportul $d\varphi/dpH$. Această valoare teoretică a fost verificată experimental. De asemenea, potențialul maximului 1 este independent de concentrația anionilor, dar curentul de maxim depinde de variația pH-ului.

Domeniul prepasiv. Pante Tafel teoretice de valoare egală cu 120 mV pe decadă necesită în cazul domeniului prepasiv un grad de acoperire $\theta_{Fe(OH)_2ads}$ egal cu unitatea, pe un domeniu de potențial suficient de larg. S-a constatat [84] că în soluții de acid sulfuric și acid percloric pantele Tafel experimentale au valori cuprinse între + 120 și + 140 mV. S-a constatat de asemenea, în acord cu datele teoretice, independența curentului de dizolvare a fierului, în acest domeniu, de pH-ul soluției. În contradicție cu teoria, s-a constatat epxerimental că ordinul de reacție în raport cu anionul este apropiat de valoarea zero, atît în acid sulfuric, cît și în acid percloric [84].

Studiind cinetica dizolvării și pasivării fierului în soluții de acid sulfuric, în domeniul de pH cuprins între valorile 3—6, în prezența oxigenului, folosind electrozi de tip disc rotativ și tehnica voltametriei ciclice, Lorbeer și Lorenz [90] au arătat că mecanismul dizolvării și pasivării este asemănător cu acela descris mai sus în lipsa oxigenului. Acest mecanism este caracterizat prin formarea unor oxizi intermediari de tipul $[Fe(OH)_n]_{ads}$, cu $n = 1, 2, 3$, depinzînd de valoarea pH-ului și a potențialului. Peste valoarea pH-ului critic, egală cu 4, 8, fenomenul de dizolvare anodică și pasivare este inhibat de formarea unui strat de oxid poros tridimensional pe suprafața electrodului, proces care este dependent de timp. De asemenea, ei au arătat că mecanismul de dizolvare și pasivare anodică a fierului în medii neutre este asemănător cu cel întîlnit în mediile alcaline.

---

[87] G. M. Florianovici, L. A. Sokdova, Ya. M. Kolotirkin, *Electrochim. Acta*, 12, 880 (1967).

[88] K. G. Heusler, Doctor Thesis, p. 29, Universitatea Göttingen.

[89] K. Schwabe, C. Voigt, *Werkstoffe u. Korrosion*, 16, 125 (1965).

[90] P. Lorbeer, W. J. Lorenz, *Electrochim. Acta*, 25, 375 (1980).

Cinetica dizolvării anodice a fierului a fost studiată într-o lungă serie de lucrări și de către Bech Nielsen [85,91], în diferite sisteme de electroliți acizi cu conținut de ioni de halogen sau alte substanțe superficial active. În general și în aceste lucrări se prezintă o comportare anodică a fierului asemnătoare cu cea descrisă de Lorenz, dar datele cinetice diferă de cele ale acestuia, astfel că Bech Nielsen prezintă un mecanism diferit de cel al lui Lorenz, prezentat de noi în paragrafele precedente. Mecanismul Bech Nielsen diferă de cel al lui Lorenz în următoarele puncte : 1) existența celor două regiuni Tafel conectate prin zona de tranziție este explicată prin existența a două reacții paralele cuplate; 2) adsorbția specifică a anionilor se produce în toate domeniile de potențial; 3) adsorbția intermediarilor este descrisă de o izotermă de tip Freundlich.

În concepția lui Bech Nielsen, regiunea Tafel caracteristică pentru potențialele mai negative ale curbei anodice totale pentru dizolvarea anodică a fierului este definită de reacțiile denumite de tip I_1, iar regiunea Tafel așezată la valori mai pozitive ale potențialului din curba anodică este definită de reacțiile de tip I_2. Este demn de remarcat faptul că mecanismul de tip I_1 este caracteristic pentru dizolvarea activă a fierului în medii acide deaerate, iar mecanismul I_2 mai ales pentru medii neutre.

Mecanismul reacțiilor I_1. Reacțiile I_1 au ca primă etapă interacția de coordinare dintre ionii fierului desprinși din rețeaua cristalină și anionii de tip X prezenți în soluție la stratul dublu :

$$[Fe_{rețea} + 2X \rightleftharpoons Fe^0(X)_2] \qquad (I$$

Etapa următoare este interacția dintre aceste specii coordinate și apă :

$$Fe^0(X)_2 + H_2O \rightleftharpoons Fe^I(OH^-)(X)_{ads} + H^+ + X + e \qquad (II)$$

Aceasta este reacția ce are loc la potențiale negative, din apropierea potențialului de coroziune a fierului în medii acide deaerate. Produsul de reacție din ecuația (II) se adsoarbe după o izotermă de tip Langmuir, gradul de acoperire (care este dependent de potențial) nedepășind valoarea 0,3. La echilibru, acoperirea cu acest produs este exprimată de termenul θ_{Fe_I}. Acest grad de acoperire crește de la valoarea de echilibru de 10 ori, la fiecare mărire de 60 mV a potențialului anodic.

Următoarele etape ale reacțiilor de tip I_1 sînt :

$$Fe^I(OH^-)(X)_{ads} + H_2O \overset{d}{\rightleftharpoons} Fe^{II}(OH^-)_2(X) + H^+ + e \qquad (III)$$

$$Fe^{II}(OH^-)_2(X) \rightleftharpoons Fe^{++} + 2OH^- + X \qquad (IV)$$

Dacă etapa (III) are loc numai în zonele cu defecte cristaline de pe suprafața electrodului (lucru exprimat de indicele *d* din reacția (III)), va rezulta pentru această reacție, ca fiind reacția determinantă de viteză, relația :

$$I_1 = \theta_{Fe(I)} N_d k_{III} 2F \qquad (IX.2,6)$$

în care N_d reprezintă densitatea de defecte.

---

[91] G. Bech Nielsen, „Current Corrosion Research in Scandinavia", Kemian Kes Kuslüto, Helsinki, 1964; p. 47. Proc. 5th Scand. Corros. Congr., Copenhagen (1968); H. Nord, G. Bech Nielsen, *Electrochim. Acta*, 16, 849 (1971); G. Bech Nielsen, *Electrochim. Acta*, 18, 671 (1973).

În condițiile aplicării izotermei Langmuir și a creșterii lui k_{III} cu potențialul, parametrii cinetici ai acestei reacții vor fi : $b_1 = 40$ mV ; ordinul de reacție în raport cu concentrația ionilor de hidrogen egal cu 1, iar ordinul de reacție în raport cu concentrația anionilor X egal cu -1. În acest caz este valabil, deci, mecanismul Bockris pentru dizolvarea activă a fierului.

La potențiale mai scăzute, viteza reacției (III) în sens invers este mare, astfel că reacția (III) în sens invers nu mai poate fi neglijabilă în raport cu reacția în sens direct (IV), încît după o tranziție, reacția (III) va fi o reacție de echilibru, iar reacția (IV) determinantă de viteză. Cînd reacția (III) este la echilibru, densitatea de defecte nu mai are importanță, astfel că viteza va fi exprimată de relația :

$$I_1 = \theta_{Fe(I)} K_{III} [H^+]^{-1} k_{IV} 2F \qquad (IX.2,7)$$

K_{III} fiind constanta de echilibru a reacției (III). Pentru această reacție, parametrii cinetici sînt : $b_1 = 30$ mV ; ordinul de reacție în raport cu concentrația ionilor de hidrogen egal cu 2, iar ordinul de reacție în raport cu anionii, egal cu -1. În acest caz este propus mecanismul de dizolvare Heusler.

Reacțiile de tip I_2 vor debuta cu etapa de tranziție :

$$Fe^0(X)_2 + 3H_2O \rightleftharpoons Fe^{II}(OH^-)_3(X)_{ads} + 3H^+ + X + 2e \qquad (V)$$

Această reacție este bazată pe speciile $Fe^0(X)_2$ care se găsesc în cantitate mare în zonele de dizolvare. Astfel este posibil ca reacția (V) să aibă loc în aceleași locuri și la potențiale mai mari decît intermediarul Fe^I din reacția (II), încît intermediarii Fe(I) și Fe(II) se pot forma în paralel, în reacții independente. De asemenea, intermediarii Fe(II) se pot adsorbi, iar adsorbția lor are loc în zonele cu defecte, înlocuind intermediarii Fe(I) prezenți în aceste locuri.

În continuare se arată că reacțiile I_2 continuă cu adsorbția intermediarului Fe(II) format în reacția (V), iar adsorbția se supune unei izoterme de tip Freundlich, care pentru adsorbția gazelor, este dată de expresia :

$$\theta_x = k p_x^a$$

unde p_x este presiunea parțială a gazului, iar k și a sînt constante ; a este o constantă dependentă de temperatură și are valoarea $0 < a < 1$.

Astfel, pentru adsorbția la echilibru a lui Fe(II) din ecuația (V) vom avea :

$$\theta_{Fe(II)} = \left\{ K_0 [H^+]^{-3} [X^-]^1 \exp \left[\frac{(\varphi - \varphi^0) 2F}{RT} \right] \right\}^a \qquad (IX.2,8)$$

în care φ^0 este potențialul la care $\theta_{Fe(II)} = 0,5$, iar K_0 are semnificația cunoscută.

În continuare, pentru anionii diferiți de anionii de halogen (Cl^-, Br^-, I^-), reacția determinantă de viteză a mecanismului I_2 este :

$$Fe^{II}(OH^-)_3(X)_{ads} + H^+ \rightarrow Fe^{++} + H_2O + 2OH^- + X \qquad (VI)$$

iar viteza acestei reacții este dată de expresia :

$$I_2 = 2F \theta_{Fe(II)} [H^+] k_{VI} \qquad (IX.2,9)$$

din care se pot deduce valorile principalilor parametri de reacție :

$b_2 = 122 - 132$ mV $\qquad a = 0,23 - 0,25$

$z_{2X^-} = -0,23 \div -0,24 \qquad a = 0,23 - 0,24$

$z_{2H^+} = 0,18 - 0,20 \qquad a = 0,39 - 0,40$

pentru electrozi prelucrați mecanic (cu defecte), iar pentru electrozi fără defecte :

$$b_2 = 113 - 135 \text{ mV} \qquad a = 0{,}22 - 0{,}27$$

$$z_{2X^-} = -0{,}18 \div -0{,}20 \qquad a = 0{,}18 - 0{,}20$$

$$z_{2H^+} = 0{,}19 - 0{,}21 \qquad a = 0{,}40$$

Mecanismul reacțiilor I_2 *în prezența ionilor de halogen.* La adaosul de ioni de iod, Bech Nielsen [92] a găsit valori pozitive ale ordinului de reacție în raport cu anionul. Schimbarea ordinului de reacție din negativ în pozitiv, mai ales la valori mari ale concentrației ionilor de halogen, a condus pe acest cercetător la ideea modificării mecanismului de reacție după cum urmează :

$$Fe^{II}(OH^-)_3(X)_{ads} + H^+ \rightleftarrows Fe^{II}(OH^-)_2(X) + H_2O \qquad \text{(VIa)}$$

$$Fe^{II}(OH^-)_2(X) + X \rightarrow Fe^{II}(OH^-)_2(X)_2 \qquad \text{(VIb)}$$

$$Fe^{II}(X)_2 \rightleftarrows Fe^{++} + 2X \qquad \text{(VIe)}$$

din care se observă că stadiul lent este controlat de reacția cu ionul de halogen. Viteza de reacție a stadiului lent (VIb) este exprimată de relația :

$$I_2 = 0_{Fe(II)}[H^+][X]K_{VIb}K_{VIa}2F \qquad \text{(IX.2,10)}$$

cu parametrii de reacție : $b_2 = 42$ mV ; $z_{2X^-} = 0{,}4$; $z_{2H^+} = 1 - a$.

Și alți cercetători au găsit valori pozitive pentru ordinele de reacție ale ionilor de halogen în soluții foarte concentrate în ioni de halogen [93,94]. În plus, acești autori au găsit ordine de reacție negative în raport cu concentrația ionilor de hidrogen. Examinînd datele obținute de Lorenz și colaboratorii [93], pentru care ei au luat ca stadiu lent reacția (VIc),

$$Fe^{II}(OH^-)_2(X) + X \rightarrow Fe^{II}(OH^-)_2(X)_2 + H_2O \qquad \text{(VIc)}$$

se va vedea că au obținut următoarele valori : $b_2 = 100$ mV ; $z_{2Cl^-} = 0{,}6$; $z_{2H^+} = -1{,}1$.

Examinînd datele lui McCafferty și Hackerman [94], se vor observa următoarele valori pentru parametrii cinetici : $b_2 = 70$ mV ; $z_{2Cl^-} = 0{,}6 - 0{,}9$ și $z_{2H^+} = -2$, pentru care ei propun mecanismul (VId) :

$$Fe^{II}(OH^-)(X)_2 + H^+ \rightarrow Fe^{II}(X)_2 + H_2O \qquad \text{(VId)}$$

Concluzia remarcabilă a acestui mod de tratare a mecanismului de dizolvare a fierului este că nu există o modificare esențială a etapelor de reacție, chiar dacă se folosesc electroliți cu compoziție diferită. De asemenea, nu este de așteptat ca reacția (VIe) (care este ultima etapă în procesul de dizolvare activă a fierului în toate mecanismele) să devină determinantă de viteză.

Dacă se urmăresc reacțiile (III) și (VIa), se observă că speciile Fe(III) formate în aceste reacții sînt identice, dar etapele ce le urmează sînt formulate în mod diferit. Pentru ca să se elimine această nepotrivire,

---

[92] G. Bech Nielsen, *Electrochim. Acta*, 19, 821 (1974).

[93] N. A. Darwish, F. Hilbert, W. J. Lorenz, H. Rosswag, *Electrochim. Acta*, 18, 421 (1973).

[94] E. Mc Cafferty, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 119, 999 (1972).

este necesar să se admită că etapa imediat următoare etapei (III) este o desorbție de pe zonele cu defecte de rețea. În felul acesta reacția (IV) va putea fi rescrisă în forma :

$$Fe^{II}(OH^-)_2(X)_{defect} \rightarrow Fe^{II}(OH^-)_2(X)_{rețea\ normală} \qquad (IVa)$$

Ca urmare, etapele următoare (VIb) și (VIe) pot să se desfășoare în mod normal.

În sfîrșit, în modelul Bech Nielsen ultima etapă în comportarea anodică a fierului la valori ridicate ale polarizării, este formarea filmului de pasivitate, care se desfășoară după următoarea schemă :

$$Fe^{II}(OH^-)_3(X)_{ads} + mH_2O \rightleftarrows [Fe^{III}(OH^-)_{m+3}]_{ads} + mH^+ + X + e \qquad (VII)$$

Mecanismele I_1 și I_2 au importanță pentru interpretarea proceselor de coroziune în medii acide și neutre. Astfel, coroziunea fierului în medii acide are loc în regiunea cu panta b_1, iar în medii neutre, în regiunea cu panta Tafel b_2.

2.3. *Comportarea anodică a Fe în medii alcaline.* Interesul pentru studiul comportării anodice a fierului în soluții alcaline derivă din perspectiva utilizării acestui metal în unele acumulatoare alcaline de tip Fe-Ni sau Fe-aer, precum și din importanța coroziunii fierului în medii puternic alcaline.

Acest interes s-a manifestat încă de la începutul secolului, cînd au fost elaborate și acumulatoarele de tip Edison. Astfel, menționăm pe Foerster [95] și Schoop [96]. Mai tîrziu, se disting lucrările lui Kabanov și colaboratori [74], care stau și astăzi la baza interpretării mecanismului de dizolvare anodică a fierului în medii alcaline, așa cum dealtfel am arătat mai înainte. Hurlen [97], lucrînd în soluții diluate de NaOH 0,1—0,3 M, a găsit pante Tafel de 30 mV și ordine de reacție $z_{OH^-} = 1$, iar în soluții concentrate 0,3—3 M, pante de 40 mV și ordine de reacție $z_{OH^-} = 2$, pe care le-a interpretat ca rezultînd din reacția de ionizare a hidrogenului adsorbit pe fier. Shepherd și Schuldiner [98] au constatat că în soluții extrapure de NaOH fierul se comportă ca un metal nobil, fără existența unui domeniu de potențial pentru dizolvare activă. Drazic și Chen Shen Hao [99] au efectuat lucrări pe fier Armco în soluții diluate și concentrate de NaOH 5.10^{-2} M — 5 M, prin metoda potențiostatică și galvanostatică, obținînd valori reproductibile pentru parametrii cinetici : $b_a = 67—70$ mV; $z_{OH^-} = 1{,}1$ și $z_{HFeO_2^-} = -0{,}45$. Ei au interpretat aceste rezultate printr-un mecanism în care apar ca intermediari adsorbiți $FeOH_{ads}$ și $Fe(OH)_{2\,ads}$, în conformitate cu izoterma de tip Temkin, produsul primar stabil al reacției electrodice fiind $HFeO_2^-$, iar cel final, format prin precipitare, $Fe(OH)_2$:

$$Fe + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_{ads} + H^+ + e \qquad (I)$$

$$Fe(OH)_{ads} + H_2O \xrightarrow{lent} Fe(OH)_{2\,ads} + H^+ + e \qquad (II)$$

$$Fe(OH)_{2\,ads} + OH^- \rightleftarrows HFeO_2^- + H_2O \qquad (III)$$

$$HFeO_2^- + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2 + OH^- \qquad (IV)$$

[95] F. Foerster, *Z. Elektrochem.*, 15, 490 (1909).
[96] M. V. Schoop, *Elektrotech. Z.*, 26, 769 (1905).
[97] T. Hurlen, *Electrochim. Acta*, 8, 609 (1963).
[98] C. M. Shepherd, S. Schuldiner, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 1124 (1968).
[99] D. M. Drazic, Chen Shen Hao, *Electrochim. Acta*, 27, 1409 (1982).

Acest mecanism este similar cu cel al lui Kabanov [74], cu excepția diferenței privitoare la izoterma de adsorbție, care așa cum am arătat este de tip Temkin (pentru care gradul de acoperire $\theta = 0{,}2-0{,}8$). În același timp, mecanismul este asemănător și cu cel propus de Bockris și colaboratorii [76] pentru medii acide și neutre, cu deosebirea că în mecanismul Drazic, Chen Shen Hao se ține seama de efectul creșterii concentrației ionilor OH^-.

MacDonald și Roberts [100] au efectuat studii de voltametrie ciclică privind comportarea anodică a oțelului în soluții concentrate de hidroxid de sodiu. La viteze reduse de baleiere a potențialului au fost obținute curbe ce prezentau trei maxime de oxidare ($I-III$) pentru curba dus și două maxime de reducere ($IV-V$) pentru curba întors, așa cum se observă în figura IX.9. Ei au tras concluzia că aceste maxime corespund formării următorilor oxizi: maximele I și II corespund formării $Fe(OH)_2$, maximul III formării oxihidroxidului de fier trivalent FeOOH, maximul IV se datorează reducerii parțiale a FeOOH la $Fe(OH)_2$, care este subsecvent redus la fier metalic la potențialul mai negativ, corespunzător maximului V. Această comportare sugerează o secvență de reacții paralele în care are loc atît oxidarea directă a fierului la FeOOH, la maximul III, cît și oxidarea după reducerea $Fe \rightarrow Fe(OH)_2$ maximul $II \rightarrow$ FeOOH maximul III.

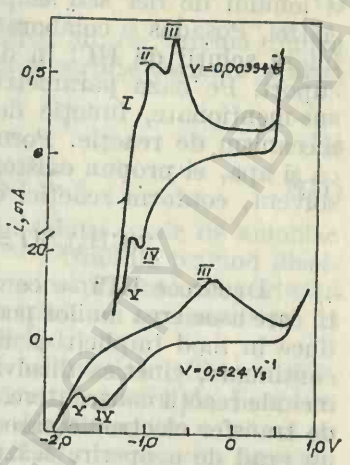


Fig. IX.9. — Voltamograma ciclică pentru fier în soluții de NaOH 2,5 M la viteze mari și mici de baleiere a potențialului.

Din cele arătate mai sus se observă că nu există un acord unanim privind mecanismul de oxidare anodică a fierului în soluții alcaline. În mod particular, există dubii în ceea ce privește identitatea fazelor oxid/hidroxid formate în diferite condiții și asupra secvenței în care ele apar funcție de potențialul de electrod aplicat. Cele mai aprofundate studii privind produșii anodici ai fierului în soluții alcaline sînt acelea ale lui Geronov, Tomov și Georgiev [101]. Prin măsurători de spectroscopie Mössbauer ei au identificat faze *in situ* în timpul unor cicluri galvanostatice de oxido-reducere a fierului în NaOH 5 M. Au fost observate două domenii anodice, primul datorat formării $Fe(OH)_2$, iar cel de al doilea, formării FeOOH. $Fe(OH)_2$ nereacționat a putut fi detectat în domeniul al doilea. S-a observat de asemenea că ionii Na^+ și K^+ nu manifestă efecte specifice, dar ionii Li^+ acționează prin ușurarea formării magnetitei după mai multe cicluri de oxidare.

MacDonald și Roberts [100] au observat că maximele de curent variază liniar, funcție de rădăcina pătrată a vitezei de baleiere a potențialului, în determinările de voltametrie ciclică. Această dependență sugerează nu un model de rezistență a porilor așa cum ar rezulta din teoria Müller a pasivității, ci mai degrabă un mecanism rezistiv de creștere a filmului de oxid, care implică migrarea ionilor sub influența unui cîmp de intensitate mică prin rețeaua stratului de oxid/hidroxid format pe suprafața metal că.

[100] D. D. MacDonald, B. Roberts, *Electrochim. Acta*, 23, 781 (1978).
[101] Y. Geronov, T. Tomov, S. Georgiev, *J. Appl. Electrochem.*, 5, 351 (1975).

2.4. *Dizolvarea anodică a fierului în soluții de electrolit cu solvenți neapoși.* Cercetările privitoare la dizolvarea anodică a fierului în soluții neapoase de electrolit sînt puține și au în vedere influența structurii solventului asupra mecanismului de dizolvare și asupra reacției de reducere a ionului de fier sau asupra reacției de descărcare a hidrogenului [102-106]. Astfel, Posadas și colaboratorii [104] au studiat mecanismul dizolvării fierului în soluții de HCl în dimetilsulfoxid, folosind $KClO_4$ drept electrolit suport. Pe baza parametrilor cinetici de dizolvare a fierului în mediile sus-menționate, funcție de concentrația HCl, ei au propus următorul mecanism de reacție. Pornind de la ideea că dimetilsulfoxidul disociază ca și apa, ei propun existența în soluție a unor specii ionizate ale acestui solvent, conform reacției de echilibru :

$$2(CH_3)_2SO \rightleftharpoons [(CH_3)_2SO]H^+ + (CH_3SOCH_2)^- \qquad (I)$$

Deoarece HCl se comportă în dimetilsulfoxid ca un electrolit tare, în care asocierea ionilor poate să apară într-o oarecare măsură, se va produce în mod implicit o reducere a cantității de ioni $(CH_3SOCH_2)^-$. În continuare, cinetica dizolvării fierului se desfășoară după o schemă care include reacții consecutive, în care stadiul lent este reprezentat de procesul de transfer electronic care implică formarea unui intermediar adsorbit la un grad de acoperire scăzut :

$$Fe + (CH_3SOCH_2)^- \rightleftharpoons Fe^{++}(CH_3SOCH_2)_{ads} + e \qquad (II)$$

$$Fe(CH_3SOCH_2)_{ads} \xrightarrow{lent} Fe(CH_3SOCH_2)^+ + e \qquad (III)$$

$$Fe(CH_3SOCH_2)^+ \rightleftharpoons Fe^{++} + (CH_3SOCH_2)^- \qquad (IV)$$

Reacția (II) poate avea loc și cu participarea moleculelor de solvent, după cum urmează :

$$Fe + (CH_3)_2SO \rightleftharpoons Fe(CH_3SOCH_3)_{ads} \qquad (V)$$

$$Fe(CH_3SOCH_3)_{ads} \rightleftharpoons Fe(CH_3SOCH_2)_{ads}H^+_{solv} + e \qquad (VI)$$

$$Fe(CH_3SOCH_2)_{ads} \xrightarrow{lent} Fe(CH_3SOCH_2)^+ + e \qquad (VII)$$

$$Fe(CH_3SOCH_2)^+ \rightarrow Fe^{++} + (CH_3SOCH_2)^- \qquad (VIII)$$

$$(CH_2SOCH_2)^- + H^+_{solv} \rightleftharpoons (CH_3)_2SO \qquad (IX)$$

Acești autori au arătat că la potențiale mai pozitive fierul se pasivează, iar tranziția de la starea activă la starea pasivă este determinată de o reacție în care se formează specii intermediare ce inhibă procesul de dizolvare activă.

Derosa și colaboratorii [105] au studiat procesul de dizolvare anodică a fierului în soluții acide de acetonitril, folosind $LiClO_4$ ca electrolit indiferent. Ei au ajuns la concluzia că fierul are o comportare diferită în acest

---

[102] S. Tajima, N. Baba, *Electrochim. Acta*, 7, 355 (1962).
[103] L. Kiss, L. Dongok, M. L. Varaanyi, *Coll. Czech. Chem. Comun.*, 36, 914 (1971).
[104] D. Posadas, J. J. Podesta, A. J. Arvia, *Electrochim. Acta*, 15, 1225 (1970); 16, 1025; 1041 (1971).
[105] O. A. H. Derosa, V. A. Macagno, M. C. Giordano, *Electrochim. Acta*, 21, 267(1976).
[106] O. R. Brown, G. F. May, *Electrochim. Acta*, 22, 1347 (1977).

mediu, față de cel descris mai sus în mediu de dimetilsulfoxid și anume, reacția anodică totală corespunde unui transport simultan de două sarcini :

$$Fe = Fe^{++} + 2e \qquad (I)$$

iar mecanismul poate fi postulat pe baza transferului de sarcină dintre metal și ionul de halogen pentru a forma specii adsorbite care, în același timp, este și stadiul determinant de viteză :

$$Fe + X^-_{solv} \rightarrow FeX_{ads} + e \qquad (II)$$

$$FeX_{ads} \rightleftarrows Fe^{++} + X^- + e \qquad (III)$$

Mecanismul dizolvării anodice a fierului în soluții acide de amoniac lichid a început să fie studiat destul de recent [106]. Studiile privind dizolvarea anodică a fierului și oțelului în acest mediu prezintă importanță pentru explicarea coroziunii sub tensiune mecanică ce se manifestă la rezervoarele pentru transportul amoniacului lichid.

Brown și May [106], lucrînd în amoniac lichid acidulat cu HCl la $-40°C$, au arătat că fierul prezintă la polarizare anodică un domeniu de dizolvare activă și un domeniu de pasivitate. Reacția de dizolvare are o viteză ce nu depinde de pH sau de concentrația ionilor NH_4^+, iar reacția determinantă de viteză, ținînd seama că panta Tafel din domeniul activ are valoarea $b_a = 80-150$ mV, este transferul primei sarcini electronice pentru a forma specii Fe(I) :

$$Fe(O) \rightarrow Fe(I) + e \qquad (I)$$

Pasivarea blochează procesul de dizolvare chiar la stadiul (I). În felul acesta, prezența speciilor pasivante adsorbite va încetini mobilitatea de suprafață a particulelor de fier Fe(I) intermediare în procesul de dizolvare anodică. Adsorbția produșilor de oxidare a amoniacului lichid pe zone din vecinătatea atomilor de fier reactanți oprește ionizarea acestora, deoarece ionizarea are loc concomitent cu mișcarea particulelor de fier spre alte poziții de pe suprafață unde are loc coordinarea cu moleculele de solvent, obținîndu-se astfel specii stabile. Procesul de adsorbție poate fi exprimat de reacția :

$$2NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_{2\,ads} + e \qquad (II)$$

Reacția (II) este o reacție de preechilibru, care în mod normal este urmată de reacția determinantă de viteză (III) :

$$NH_{2\,ads} \rightarrow \text{specie pasivantă} \qquad (III)$$

3. COROZIUNEA ELECTROCHIMICĂ A METALELOR

3.1. *Generalități.* Coroziunea electrochimică este reacția metalelor cu mediile electrolitice. Cel mai simplu exemplu al acestui proces îl constituie reacția dintre un metal și o soluție apoasă de acid :

$$Me + HX \rightarrow MeX + 1/2\,H_2 \qquad (I)$$

Viteza procesului de coroziune electrochimică a fost studiată, se pare prima oară, de către De La Rive [107] care a arătat, în cazul zincului,

[107] A. De La Rive, *Annales de Chimie et de Physique*, 43, 425 (1830).

că aceasta depinde de impuritățile metalice prezente în zinc, în special impuritățile de fier și cupru. Lucrările lui De La Rive constituie baza așa-numitei teorii a micropilelor de coroziune, care arată că procesul de coroziune a metalelor în soluțiile de electrolit se produce prin două reacții electrochimice distincte, localizate precis pe suprafața metalului sau aliajului. Astfel, reacția anodică de dizolvare a metalului are loc pe microzona anodică, iar reacția catodică de reducere a unui depolarizant are loc pe microzona catodică care, de obicei, este constituită de impuritățile metalice cu caracter electrochimic mai nobil existente la suprafața metalului.

Cercetările mai recente au arătat că în cazul general, teoria micropilelor de coroziune nu poate explica o serie de date experimentale. Astfel, dacă se aplică acest concept pentru a explica dizolvarea monocristalelor metalice de înaltă puritate, a mercurului precum și a amalgamelor, ar fi necesar să se dividă suprafața acestora în microzone anodice și catodice de dimensiuni atomice, pentru a forma cuplele galvanice cerute de teorie. Totuși o asemenea imagine, în care cîțiva atomi componenți ai cuplelor galvanice ar putea forma un macrosistem, nu poate fi reală din nici un punct de vedere.

Teoria electrochimică modernă a coroziunii interpretează suprafața metalului ca fiind un singur macroelectrod pe care au loc reacții de dizolvare spontane, simultane și care sînt statistic independente. Acest model pentru procesul de coroziune se bazează și pe conceptul participării directe la aceste reacții a componenților activi ai soluției de electrolit.

Tratarea modernă a procesului de coroziune electrochimică are la bază conceptul de potențial mixt propus prima oară de către Wagner și Traud [108]. Într-adevăr, ei au arătat că spre deosebire de sistemele de electrozi la care au loc reacții de echilibru și cărora le este caracteristic potențialul de electrod la echilibru exprimat prin ecuația termodinamică de tip Nernst, la sistemele de electrozi ce se corodează, la suprafața acestora au loc simultan mai multe reacții de interfață și că în această situație suprafața nu mai este caracterizată de un potențial de electrod de echilibru nernstian, ci de un potențial de electrod ireversibil, denumit potențial mixt *). În mod obișnuit, pentru electrozi ce se corodează, aceste procese simultane sînt următoarele:

	$Me \rightarrow Me^{z+} + ze$	(II)	Proces anodic
a)	$H^+ + e \rightarrow 1/2\ H_2$	(III)	Proces catodic
b)	$O_2 + 4e + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$	(IV)	
c)	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	(V)	

Contrar teoriei vechi a micropilelor locale, în teoria lui Wagner și Traud se presupune că reacțiile anodice și catodice pot avea loc pe orice punct al suprafeței omogene a unui metal într-o constantă schimbare, cu distribuție statistică a localizării și a timpului reacției individuale.

Conceptul potențialului mixt (denumit și potențial de coroziune) împreună cu principiul suprapunerii curbelor parțiale tensiune-curent formează baza cinetică a teoriei electrochimice a coroziunii.

---

[108] C. W. Wagner, W. Traud, *Z. Elektrochem.*, **44**, 391 (1938).

*) Pentru procese ireversibile în stare staționară, potențialul mixt se numește potențial staționar sau potențial de repaus.

Formarea potențialului mixt al unui metal ce se corodează este ilustrată de diagrama de polarizare prezentată în figura IX.10.

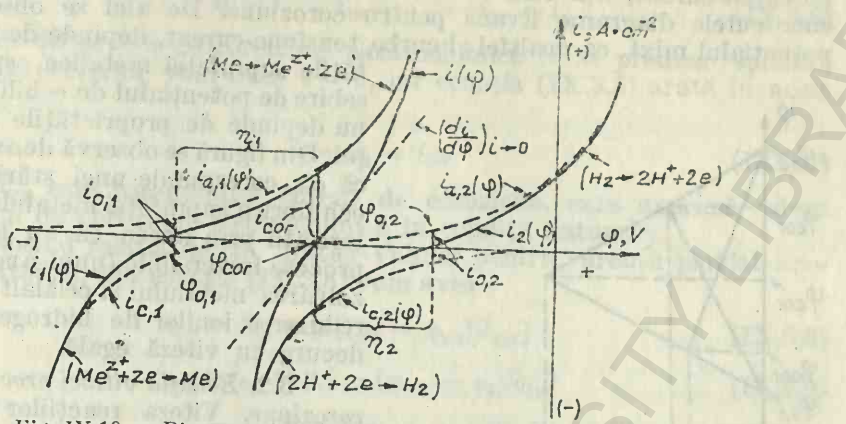


Fig. IX.10. — Diagrama de polarizare a electrodului ce se corodează.

Curbele de polarizare din această figură descriu reacțiile metalului:

$$Me \rightleftharpoons Me^{z+} + ze \qquad (VI)$$

în prezența unor procese redox, de tipul:

$$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e \qquad (VII)$$

În figura IX.10, $i_1(\varphi)$ este curba de polarizare staționară corespunzătoare reacțiilor metalului. Ea este compusă aditiv din $i_{a,1}(\varphi)$ (reacția parțial anodică $Me \rightarrow Me^{z+} + ze$) și $i_{c,1}(\varphi)$ reacția parțial catodică $Me^{z+} + ze \rightarrow Me$). În acest fel, pe baza principiului suprapunerii curbelor potențial-curent parțiale, vom avea:

$$i_1(\varphi) = i_{a,1}(\varphi) - i_{c,1}(\varphi) \qquad (IX.3,1)$$

Curba $i_2(\varphi)$ reprezintă polarizarea staționară corespunzătoare reacției redox (VII), fiind compusă din reacțiile parțiale $i_{a,2}(\varphi)$ $(H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e)$ și $i_{c,2}$ (φ) $(2H^+ + 2e \rightarrow H_2)$:

$$i_2(\varphi) = i_{a,2}(\varphi) - i_{c,2}(\varphi) \qquad (IX.3,2)$$

Curba $i(\varphi)$ reprezintă curba totală de polarizare pentru un metal ce se corodează. Ea este compusă aditiv din cele două curbe $i_1(\varphi)$ și $i_2(\varphi)$, care sînt independente una de cealaltă la aceeași valoare de potențial. Acesta este principiul combinării aditive a tuturor proceselor parțiale de la suprafața unui electrod pentru a obține curba totală potențial-curent.

În figura IX.10, potențialul φ_{cor}, corespunzător curentului zero, nu reprezintă nici echilibrul procesului $Me \rightleftharpoons Me^{z+} + ze$, nici echilibrul reacției redox $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$, ci potențialul mixt sau potențialul de coroziune pentru care curba totală curent-potențial dă $i(\varphi_{cor}) = 0$. În această situație, valorile celor doi curenți parțiali sînt egale, $i_1(\varphi_{cor}) = i_2(\varphi_{cor})$, dar curenții sînt de semn opus. Valoarea potențialului mixt (φ_{cor}) este cuprinsă între valorile potențialelor de echilibru $\varphi_{0,1}$ caracteristic reacției $Me \rightleftharpoons Me^+ + ze$ și $\varphi_{0,2}$ caracteristic reacției $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$. De menționat că $\varphi_{0,1}$ are semn negativ față de $\varphi_{0,2}$, astfel că:

$$\varphi_{0,1} < \varphi_{cor} < \varphi_{0,2} \qquad (IX.3,3)$$

Valoarea potențialului mixt depinde de poziția curbelor parțiale potențial-curent, așa cum se observă din figura IX.11, care reprezintă cunoscutele diagrame Evans pentru coroziune. De aici se observă că potențialul mixt, ca dealtfel și curba tensiune-curent, depinde de proprietățile suprafeței metalice, spre deosebire de potențialul de echilibru care nu depinde de proprietățile suprafeței. Din figură se observă de asemenea că φ_{cor} corespunde unei stări de neechilibru a suprafeței metalului caracterizată prin aceea că au loc două procese ireversibile (unul anodic, dizolvarea metalului și celălalt catodic, reducerea ionilor de hidrogen), care decurg cu viteză egală.

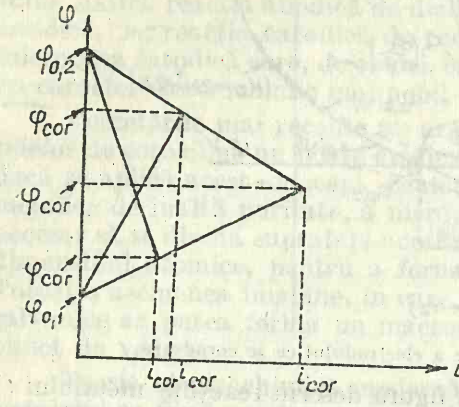


Fig. IX.11. — Diagrama Evans pentru coroziunea electrochimică.

3.2. *Ecuația vitezei procesului de coroziune.* Viteza reacțiilor de oxidare și reducere implicate în procesul de coroziune electrochimică poate fi exprimată pe baza teoriei potențialului mixt și a ecuațiilor cinetice ale procesului de transfer de sarcină. Astfel, pentru obținerea ecuației cinetice a procesului global de coroziune, înțeles ca un proces tipic de transfer de sarcină, trebuie să se aibă în vedere următoarele : a) viteza procesului de coroziune poate fi obținută pe baza ecuațiilor Butler-Volmer ; b) căderea ohmică în electrolit și la interfață este neglijabilă ; c) supratensiunea de difuzie este absentă ; d) potențialul mixt (potențialul de coroziune) nu are o valoare apropiată de nici una din cele două potențiale reversibile ale reacțiilor de oxidare a metalului sau de reducere a depolarizantului ; e) întreaga suprafață metalică este perfect omogenă (este lipsită de zone catodice și anodice distincte sau separate localizate pe ea), adică întreaga suprafață funcționează simultan atît ca zonă anodică cît și ca zonă catodică ; f) lipsa totală a reacțiilor electrochimice secundare.

În aceste condiții, dacă se consideră perechea de reacții de oxidare și reducere :

$$R_1 \underset{c}{\overset{a}{\rightleftharpoons}} O_1 + z_1 e \qquad \text{(VIII)}$$

$$O_2 + z_2 e \underset{a}{\overset{c}{\rightleftharpoons}} R_2 \qquad \text{(IX)}$$

care reprezintă reacția de dizolvare a metalului și, respectiv, reacția de reducere a depolarizantului (ionii de hidrogen, oxigenul dizolvat etc.) a unui metal ce se corodează într-un mediu electrolitic la un potențial mixt (φ_{cor}), viteza reacției (VIII) poate fi exprimată ca :

$$i_1 = i_{1a} - i_{1c} \qquad \text{(IX.3,4)}$$

iar viteza reacției (IX) de ecuația :

$$i_2 = i_{2a} - i_{2c} \qquad \text{(IX.3,5)}$$

În felul acesta, viteza netă a procesului global de coroziune (i) este dată de relația :

$$i = i_1 - i_2 = i_{1a} - i_{1c} - i_{2a} + i_{2c} \qquad \text{(IX.3,6)}$$

Într-un proces de coroziune electrochimică ce se produce spontan în condiții naturale vom avea $i = 0$, iar ecuația (IX.3,5) arată în acest caz că :

$$i_1 = i_2 = i_{cor} \qquad \text{(IX.3,7)}$$

în care i_{cor} este așa-numitul curent de coroziune, care exprimă viteza procesului de coroziune electrochimică în condiții naturale.

Folosind relația de tip Butler-Volmer pentru curenții parțial anodici și catodici, din ecuația (IX.3,6) vom avea :

$$i_{1,a} = i_{0,1} \exp\left[(\varphi_1 - \varphi_{e,1})/b_{1,a}\right] \qquad \text{(IX.3,8)}$$

$$i_{1,c} = i_{0,1} \exp\left[-(\varphi_{e,1} - \varphi_1)/b_{1,c}\right] \qquad \text{(IX.3,9)}$$

$$i_{2,a} = i_{0,2} \exp\left[(\varphi_2 - \varphi_{e,2})/b_{2,a}\right] \qquad \text{(IX.3,10)}$$

$$i_{2,c} = i_{0,2} \exp\left[-(\varphi_{e,2} - \varphi_2)/b_{2,c}\right] \qquad \text{(IX.3,11)}$$

Ecuațiile (IX.3,8)—(IX.3,11) arată că fiecare din reacțiile (VIII) și (IX) au un potențial φ_1 sau φ_2 la care se desfășoară cu viteza i_1 sau i_2 și de asemenea au un potențial de echilibru caracteristic ($\varphi_{e,1}$) sau ($\varphi_{e,2}$) precum și un curent de schimb caracteristic ($i_{0,1}$) sau ($i_{0,2}$). Constantele b din (IX.3,8)—(IX.3,11). înglobează constantele din ecuația Butler-Volmer și depind de mecanismul de reacție. Ținînd seama de acestea, se observă că numărătorii din exponențiala ecuațiilor (IX.3,8)—(IX.3,11) reprezintă :

$$\varphi_1 - \varphi_{e,1} = \eta + \Delta\varphi_1 \qquad \text{(IX.3,12)}$$

$$\varphi_2 - \varphi_{e,2} = \eta + \Delta\varphi_2 \qquad \text{(IX.3,13)}$$

în care

$$\eta = \varphi_{(1 \text{ sau } 2)} - \varphi_{cor} \qquad \text{(IX.3,14)}$$

și

$$\Delta\varphi_1 = \varphi_{cor} - \varphi_{e,1} \qquad \text{(IX.3,15)}$$

$$\Delta\varphi_2 = \varphi_{cor} - \varphi_{e,2} \qquad \text{(IX.3,16)}$$

Ținînd seama de (IX.3,8)—(IX.3,16), se poate exprima (IX.3,6) sub forma :

$$i = i_{0,1}\left\{\exp\left[(\eta + \Delta\varphi_1)/b_{1,a}\right] - \exp\left[-(\eta + \Delta\varphi_1)/b_{1,c}\right]\right\} - \qquad \text{(IX.3,17)}$$
$$- i_{0,2}\left\{-\exp[(\eta + \Delta\varphi_2)/b_{2,a}] + \exp\left[-(\eta + \Delta\varphi_2)/b_{2,c}\right]\right\}$$

Deoarece ecuația (IX.3,3) arată că potențialul de coroziune (φ_{cor}) al unui metal ce se corodează are valoarea cuprinsă între $\varphi_{e,1}$ și $\varphi_{e,2}$, din figura IX.10 se poate observa că în cele mai multe cazuri se pot neglija atît reacția de reducere a metalelor ($O_1 + z_1 e \rightarrow R_1$) cît și reacția de oxidare a depolarizantului ($R_2 \rightarrow O_2 + z_2 e$), ceea ce face ca ecuația (IX.3,17)

să se reducă la o formă mai simplă :

$$i = i_{1,a} + i_{2,c} = i_{0,1}\{\exp[(\eta + \Delta\varphi_1)/b_{1,a}]\} - \\ - i_{0,2}\{\exp[-(\eta + \Delta\varphi_2)/b_{2,c}]\} \quad \text{(IX.3,18)}$$

Cînd $\eta = 0$, adică la valoarea potențialului de coroziune (φ_{cor}), $i = 0$, adică :

$$i_{0,1}\{\exp[\Delta\varphi_1/b_{1,a}]\} = i_{0,2}\{\exp[-\Delta\varphi_2/b_{2,c}]\} = i_{cor} \quad \text{(IX.3,19)}$$

Astfel, (IX.3,18) capătă forma :

$$i = i_{cor}\{\exp[\eta/b_{1,a}] - \exp[-\eta/b_{2,c}]\} \quad \text{(IX.3,20)}$$

Ecuația (IX.3,20) arată că finalmente viteza procesului de coroziune este descrisă de cei doi termeni, anodic și catodic, ai săi. Aceasta permite obținerea pe cale grafică a parametrului principal de coroziune, i_{cor}, prin trasarea curbelor de polarizare semilogaritmice atît pentru procesul anodic cît și pentru procesul catodic, așa cum se arată în figura IX.12, din care se observă că domeniul de potențial unde predomină o singură reacție parțială

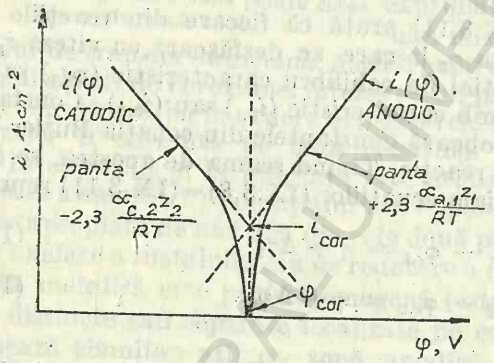


Fig. IX.12. — Curbele de polarizare pentru obținerea curentului de coroziune, arătînd și liniile Tafel ale reacțiilor parțiale sub controlul transferului de sarcină.

(anodică sau catodică) curba de polarizare este liniară (linia Tafel) pentru reacții de transfer electronic pur. Astfel, cînd $\varphi_1 \gg \varphi_{cor}$; $i_{a,1} \gg i_{c,2}$, panta liniei poate fi obținută din (IX.3,20) ca :

$$\left[\frac{d\ln i}{d\varphi}\right]_{\varphi_1 \gg \varphi_{cor}} = +\frac{\alpha_1 z_1 F}{RT} \quad \text{(IX.3,21)}$$

sau cînd $\varphi_2 \ll \varphi_{cor}$ și $i_{c,2} \gg i_{a,1}$:

$$\left[\frac{d\ln i}{d\varphi}\right]_{\varphi_2 \ll \varphi_{cor}} = -\frac{\alpha_2 z_2 F}{RT} \quad \text{(IX.3,22)}$$

Porțiunile de drepte Tafel se extrapolează la i_{cor} și φ_{cor}. Deci, trasarea curbelor de polarizare anodică și catodică și extrapolarea porțiunilor dreptelor Tafel ale acestora constituie o metodă experimentală eficace pentru determinarea vitezei de coroziune. Dreptele Tafel au un rol însemnat și în stabilirea mecanismelor de reacție, deoarece cu ajutorul lor se obțin valori ale coeficientului de transfer α, cuprins în parametrul b_1 sau b_2 din (IX.3,17)–(IX.3,20).

3.3. *Rezistența de polarizare.* Așa cum arată relația (IX.3,20), ecuația exactă care leagă curentul de coroziune, care este viteza procesului, de potențialul de coroziune, care este forța sa motrice, este o relație complexă neliniară. Pentru a o simplifica, au fost efectuate numeroase încercări mai ales în vederea liniarizării, dintre care menționăm doar cîteva [109-112]. Se pare că încercarea cu succesul cel mai deplin este cea a lui Stern și Geary [109], care au obținut o ecuație liniară simplă, elegantă și aplicabilă și la valori ale potențialului de coroziune îndepărtate, față de valorile potențialului de echilibru al procesului anodic sau catodic implicate în procesul de coroziune. Această ecuație liniară, care astăzi este cunoscută în literatura de specialitate sub denumirea de ecuația Stern—Geary, se obține ușor din ecuația (IX.3,20), dacă se consideră :

$$\frac{\eta}{b_{1,a}} \ll 1 \text{ și } -\frac{\eta}{b_{2,c}} \ll 1$$

În această situație, ecuația (IX.3,20) capătă următoarea formă :

$$i = i_{cor}\left[1 + \frac{\eta}{b_{1,a}} - 1 + \frac{\eta}{b_{2,c}}\right] \qquad \text{(IX.3,23)}$$

Diferențiind în raport cu potențialul (η) ecuația (IX.3,23), se obține :

$$\left(\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}\eta}\right)_{\eta\to 0} = i_{cor}\left[\frac{1}{b_{1,a}} + \frac{1}{b_{2,c}}\right] \qquad \text{(IX.3,24)}$$

Prin rearanjare, se obține ecuația Stern—Geary :

$$i_{cor} = \frac{b_{1,a} \times b_{2,c}}{b_{1,a} + b_{2,c}}\left(\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}\eta}\right)_{\eta\to 0} \qquad \text{(IX.3,25)}$$

Ecuația (IX.3,25) arată că se poate determina curentul de coroziune din valorile pantelor curbelor potențial-curent pentru valoarea potențialului de coroziune (adică pentru condiția $\eta \to 0$) cu condiția să se cunoască valorile constantelor $b_{1,a}$ și $b_{2,c}$. Deoarece aceste constante sînt corelate cu pantele Tafel anodice și catodice b_a și b_c prin relația :

$$b_a = 2{,}303\, b_{1,a} = \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}\log i_{1,a}}$$

$$b_c = 2{,}303\, b_{2,c} = \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}\log i_{2,c}}$$

ecuația (IX.3,25) poate fi formulată ca :

$$i_{cor} = \frac{b_a b_c}{2{,}303\,(b_a + b_c)}\left(\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}\eta}\right)_{\varphi_{cor}} \qquad \text{(IX.3,26)}$$

Această ecuație are la bază mărimi determinate experimental. Ea arată că așa-numita conductanță de polarizare $(\mathrm{d}i/\mathrm{d}\eta)_{\varphi_{cor}}$ este direct propor-

---

[109] M. Stern, A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 56 (1957).
[110] F. Mansfeld, K. B. Oldham, *Corros. Sci.*, **11**, 787 (1971).
[111] J. C. Reeve, G. Bech Nielsen, *Corros. Sci.*, **13**, 351 (1973).
[112] P. Radhakrishnamurty, *Electrochim. Acta*, **23**, 121 (1978).

țională cu valoarea curentului de coroziune.

O mărime mult mai des utilizată este aceea de rezistență de polarizare, denumire acordată de Bonhoeffer și Jena [113] și Stern [114,115]. Ca urmare, tehnica aceasta de calcul al curentului de coroziune s-a denumit tehnica rezistenței de polarizare. Dacă se definește rezistența de polarizare R_p ca raportul [116] :

$$R_p = \left(\frac{d\eta}{di}\right)_{\varphi_{cor}} \qquad (IX.3,27)$$

și combinînd constantele în una singură, sub forma :

$$B = \frac{b_a b_c}{2{,}303\,(b_a + b_c)} \qquad (IX.3,28)$$

curentul de coroziune se poate calcula cu formula :

$$i_{cor} = \frac{B}{R_p} \qquad (IX.3,29)$$

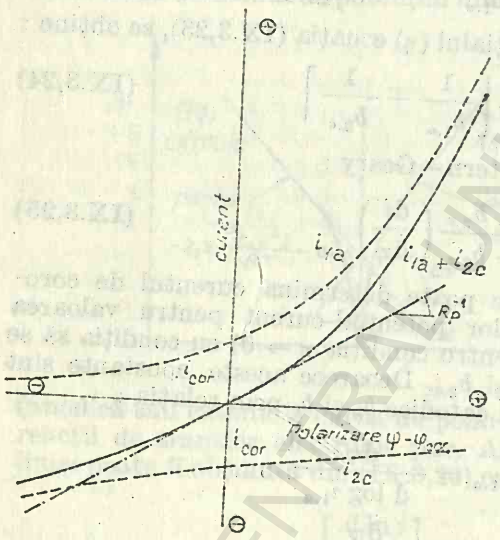


Fig. IX.13. — Curbele de polarizare pentru determinarea rezistenței de polarizare R.

Dimensiunea lui R_p obținută din curbele potențial-curent este ohmul (Ω), așa cum se observă în figura IX.13. Pentru a obține o valoare a lui R_p care să fie independentă de suprafața electrodului și care să poată fi transformată în mărimi caracteristice vitezei de coroziune, este necesar ca valorile rezistenței de polarizare să fi exprimate în $\Omega \cdot cm^{-2}$ (mV/mA/cm^2).

Pentru măsurarea lui R_p este necesară determinarea curbei de polarizare anodică și catodică la potențiale pozitive sau negative mici față de potențialul de coroziune (φ_{cor}). În domeniul anodic sau catodic explorarea se face la $\pm$20mV. Aceasta se observă în figura IX.13, în care se folosesc coordonate liniare pentru curent și potențial și se trasează numai curba din vecinătatea potențialului de coroziune. Curenții parțiali $i_{1,a}$ și $i_{2,c}$ se calculează în conformitate cu ecuațiile Butler—Volmer, dealtfel ca și curentul total i,

[113] K. F. Bonhoeffer, W. Jena, *Z. Elektrochem.*, 55, 151 (1951).
[114] M. Stern, R. M. Roth, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 390 (1957).
[115] M. Stern, *Corrosion*, 14, 440t (1958).
[116] F. Mansfeld, „The Polarisation Resistance Technique for Measuring Corrosion Currents", în „Advances in Corrosion Science and Technology", vol. VI, editori M. G. Fontana, R. W. Staehle, Plenum Press, N. Y., 1976, p. 163—261.

folosind date rezonabile pentru constantele Tafel incluse în ecuațiile cinetice. Rezistența de polarizare se calculează din panta dreptei care trece prin origine.

Comparația celor două procedee grafice de determinare a curentului de coroziune din curba de polarizare (figurile IX.12 și IX.13) arată că măsurarea întregii curbe de polarizare la valori îndepărtate ale potențialului de polarizare față de potențialul de coroziune (figura IX.12) conduce la determinarea atît a curentului de coroziune cît și a parametrilor Tafel b_a și b_c; pe cînd măsurarea curbei de polarizare numai în vecinătatea potențialului de coroziune (figura IX.13) conduce numai la obținerea valorii lui R_p, iar valoarea constantei B din ecuația (IX.3,29) trebuie să fie obținută prin experimente independente sau să i se atribuie valori corespunzătoare.

Metoda de determinare a curentului de coroziune, exprimată de figura IX.12, are o deficiență care poate afecta precizia măsurătorilor. Această deficiență constă în faptul că la valori mari ale potențialului de polarizare, atît anodic cît și catodic, curentul corespunzător acestui potențial poate dizolva metalul sau poate reduce unele filme formate pe electrod la potențialul staționar. Aceste situații conduc la modificarea stării interfeței față de cea existentă la potențialul de coroziune, ceea ce are repercusiuni asupra valorii curentului de coroziune, care poate să nu corespundă celei existente inițial [116].

Tehnica rezistenței de polarizare înlătură numeroase dintre aceste deficiențe, deoarece măsurătoarea se face la valori ale potențialului foarte apropiate de potențialul de coroziune. În felul acesta metoda are avantajul că nu interferă cu cantitatea ce trebuie să fie măsurată, iar măsurătorile pot fi efectuate în timp foarte scurt (în cîteva minute), ea fiind foarte ușor aplicabilă și în instalații industriale.

Metoda rezistenței de polarizare pune spre rezolvare două probleme mai dificile. Prima se referă la determinarea exactă a constantei B, iar a doua este în legătură cu liniarizarea ecuației. Le vom analiza pe rînd în cele ce urmează.

3.3.1. *Determinarea constantelor b_a și b_c.* Așa cum se observă în ecuația (IX.3,28), pentru determinarea constantei B este necesară cunoașterea valorii numerice a constantelor Tafel atît pentru procesele catodice cît și pentru cele anodice. Dacă se consideră că procesul de coroziune are ca reacție catodică reducerea ionilor de hidrogen, panta Tafel va dobîndi valori diferite, după tipul mecanismului de reacție corespunzător. Astfel, pentru mecanismul de descărcare de tip Volmer-Erdey-Gruz, $b_c = 120$ mV cu $\alpha = 0{,}5$. Pentru mecanismul de tip Tafel $b_c = 30$ mV, iar pentru mecanismul de tip Heyrovsky $b_c = 40$ mV. În cazul special al controlului prin difuzie al vitezei de reacție a descărcării hidrogenului, $b_c = \infty$ [116].

În cazul reducerii oxigenului, mecanismul de reacție este mult mai complicat și în consecință pantele Tafel mult mai greu de determinat [117]. Totuși, se poate lua cu bună aproximație valoarea $b_c = 100$ mV [116], pentru reacția de transfer de sarcină, și $b_c = \infty$, pentru controlul prin difuzie. De menționat că pentru metale active, $b_c = 120$ mV, în reacția de descărcare a hidrogenului.

---

[117] J. P. Hoare, „The Electrochemistry of Oxygen", Interscience Publ. N. Y., 1968.

Se pot efectua calcule și pentru reacția anodică de dizolvare anodică a metalelor, în vederea determinării constantelor Tafel b_a. Mansfeld [116] a selecționat din bogata literatură de specialitate cîteva valori ale acestei constante. Astfel, panta Tafel pentru metale bivalente cu $\alpha = 0{,}5$ are valoarea $b_a \approx 60$ mV. Pentru fier s-au găsit valori $b_a = 30$ mV și $b_a = 40$ mV. Aceste valori au fost observate și în cazul altor metale. Pentru metale pasivate, constantele Tafel au valoarea $b_a = \infty$.

Valorile teoretice ale constantei B, calculate pe baza valorilor constantelor Tafel b_c și b_a, sînt prezentate în tabelul IX.3.

TABELUL IX.3

Valori teoretice ale constantei B (mV)

b_a	b_c			
	30 mV	40 mV	120 mV	∞
30 mV	6,51	7,44	10,42	13,03
40 mV	7,44	8,68	13,03	17,37
120 mV	10,42	13,03	26,05	52,11
∞	13,03	17,37	52,11	—

3.3.2. *Liniarizarea ecuației Stern-Geary.* Determinarea curentului de coroziune cu ajutorul metodei Stern-Geary implică măsurători de polarizare în jurul valorii potențialului de coroziune și determinarea lui R_p ca pantă a liniei drepte determinată experimental sau obținută prin liniarizarea curbelor de polarizare experimentale. În principiu, pentru obținerea liniei drepte de polarizare, polarizarea electrodului trebuie să se facă atît în domeniul anodic cît și în cel catodic. De multe ori însă, se trasează experimental numai porțiunea catodică a curbei de polarizare.

Liniaritatea ecuației Stern-Geary a fost verificată experimental în decursul timpului de diferiți cercetători, dintre care menționăm doar pe Kaesche [118], care a efectuat determinări galvanostatice pe electrozi de oțel în soluție acidă de $NaClO_4$, pe Mennenöh și Engell [119], care au efectuat studii potențiostatice pe oțel în soluții acide inhibate, folosite ca băi de decapare a oțelului.

Stern [115] a arătat încă din 1958 că determinarea rezistenței de polarizare R_p depinde în cea mai mare măsură de aprecierea experimentatorului asupra porțiunii liniare a curbei de polarizare determinată experimental. De aceea, luarea în considerare a unui număr redus de valori experimentale din curbele potențial-curent poate să extindă incorect domeniul de liniarizare a curbei, fapt care conduce la obținerea de valori incorecte ale lui R_p și, în consecință, a curentului de coroziune. De aceea, Stern arată, în aceeași lucrare, că adevărata dependență liniară se extinde pe un domeniu de potențial de 10 mV din curba de polarizare (domeniu localizat în jurul valorii potențialului de coroziune). Pentru a stabili acest domeniu de potențial în care curba de polarizare este liniară, în limitele unei erori date e, s-a calculat această eroare. Maximul valorii erorii în potențial a fost calculat de Stern a fi egal cu:

$$e = \frac{b}{2{,}303 \cdot 48} \left[\frac{i_s}{i_{cor}}\right]^3 \qquad \text{(IX.3,30)}$$

în care: i_s este curentul măsurat, iar $b_a = b_c = b$.

[118] H. Kaesche, *Z. Elektrochem.*, 63, 492 (1959).
[119] S. Mennenöh, H. J. Engell, *Stahl u. Eisen*, 82, 1796 (1962).

Ecuația (IX.3,30) prevede pentru $b = 100$ mV o polarizare a electrodului de ± 21 mV, cu o deviație de la liniaritate de 1 mV.

Antropov [120] a arătat că pentru electrozi pasivi ($b_a = \infty$) sau pentru controlul prin difuzie ($b_c = \infty$) eroarea maximă e este dată de ecuația:

$$e = b i_s / 4{,}606\, i_{cor}^2 \qquad \text{(IX.3,31)}$$

Ambele formule arată că domeniul de liniaritate crește odată cu creșterea valorii constantelor Tafel. Ecuațiile pentru eroare ale lui Stern și Antropov au fost verificate de către Mc Cafferty și Zettlemayer [121], Donahue și Nobe [122] arătînd că domeniul liniar se întinde pe 10 mV în domeniul anodic și 60 mV în domeniul catodic.

Oldham și Mansfeld [123] au abordat și ei problema liniarizării. Diferențiind ecuația potențial-curent și combinînd-o cu ecuația pentru curentul de coroziune, ei au arătat că:

$$\left[\frac{d^2 i}{d\varphi^2}\right]_{\varphi_{cor}} = i_{cor}\left[\frac{1}{(b_{1,a})^2} - \frac{1}{(b_{2,c})^2}\right] \qquad \text{(IX.3,32)}$$

din care se observă că curba de polarizare este liniară numai la φ_{cor}. Avem ecuația:

$$\left[\frac{d^2 i}{d\varphi^2}\right]_{\varphi_{cor}} = 0 \qquad \text{(IX.3,33)}$$

cînd pantele Tafel sînt egale ($b_a = b_c = b$), care este cazul tratat de Stern și Antropov. Această constatare arată că nu se pot obține linii drepte decît numai în cazul excepțional că $b_c = b_a = b$ și că determinarea rezistenței de polarizare prin proceduri de liniarizare a curbei conduce automat la valori eronate. Ei au arătat de asemenea că lipsa curburii în curbele de polarizare poate fi determinată de prezența căderii ohmice la interfață (rezistența mare a electrolitului sau a filmului pe electrod), ceea ce face ca ecuația Stern—Geary să fie inoperantă. O discuție mai largă asupra problemei liniarității ecuației Stern—Geary este făcută de Mansfeld [116].

3.3.3. *Modificări ale ecuației Stern—Geary.* Folosind o tehnică de calcul elegantă, Radhakrishnamurty [112] a elaborat ecuații liniare cu ajutorul cărora curentul de coroziune se poate determina simplu numai cu o singură pantă Tafel. Astfel, pornind de la ecuația generală (IX.3,17), dacă se consideră că $(\eta + \Delta\varphi_1)/b_{1,a} \ll 1$ iar $(\eta + \Delta\varphi_1)/b_{2,c} \ll 1$ și că $\eta + \Delta\varphi_2$ este mare și negativ astfel încît termenul $\exp[(\eta + \Delta\varphi_2)/b_{2,a}]$ poate fi neglijat în comparație cu termenul $\exp[-(\eta + \Delta\varphi_2)/b_{2,c}]$, vom avea:

$$i = i_{0,1}\{1 + [(\eta + \Delta\varphi_1)/b_{1,a}] - 1 + [(\eta + \Delta\varphi_1)/b_{1,c}]\} - i_{0,2}\{\exp[-(\eta + \Delta\varphi_2)/b_{2,c}]\} \qquad \text{(IX.3,34)}$$

$$i = i_{0,1}(\eta + \Delta\varphi_1)\left[\frac{1}{b_{1,a}} + \frac{1}{b_{1,c}}\right] - i_{0,2}\left\{\exp\left[-\frac{\eta + \Delta\varphi_2}{b_{2,c}}\right]\right\} \qquad \text{(IX.3,35)}$$

---

[120] L. I. Antropov, M. A. Gerasimenko, Yu. S. Gerasimenko, *Prot. Met.*, 2, 98 (1966).
[121] E. Mc Cafferty, A. C. Zettlemayer, *J. Phys. Chem.*, 71, 2444 (1967).
[122] F. M. Donahue, K. Nobe, Second International Congress on Metallic Corrosion, p. 916 NACE, N. Y. (1963).
[123] K. B. Oldham, F. Mansfeld, *Corrosion*, 27, 43 (1971).

iar cînd $\eta = 0$ și $i = 0$, vom avea :

$$i_{0,1}\Delta\varphi_1\left[\frac{1}{b_{1,a}}+\frac{1}{b_{1,c}}\right]=i_{0,2}\left\{\exp\left[\frac{-\Delta\varphi_2}{b_{2,c}}\right]\right\}=i_{cor} \qquad (IX.3,36)$$

În acest fel (IX.3,35) devine :

$$i=i_{cor}+i_{0,1}\eta\left[\frac{1}{b_{1,a}}+\frac{1}{b_{1,c}}\right]-i_{cor}\left\{\exp\left[\frac{-\eta}{b_{2,c}}\right]\right\} \qquad (IX.3,37)$$

Atunci cînd $\eta \ll b_{2,c}$

$$i=i_{cor}+i_{0,1}\eta\left[\frac{1}{b_{1,a}}+\frac{1}{b_{1,c}}\right]-i_{cor}\left[1-\frac{\eta}{b_{2,c}}\right] \qquad (IX.3,38)$$

din care se obține :

$$\left[\frac{di}{d\eta}\right]_{\eta\to 0}=i_{0,1}\left[\frac{1}{b_{1,a}}+\frac{1}{b_{1,c}}\right]+\frac{i_{cor}}{b_{2,c}} \qquad (IX.3,39)$$

Substituind pe (IX.3,36) în (IX.3,39), obținem :

$$\left[\frac{di}{d\eta}\right]_{\eta\to 0}=i_{cor}\left[\frac{1}{\Delta\varphi_1}+\frac{1}{b_{2,c}}\right] \qquad (IX.3,40)$$

Pe de altă parte, atunci cînd $(\eta+\Delta\varphi_2)/b_{2,a} \ll 1$ și $(\eta+\Delta\varphi_2)/b_{2,c} \ll 1$ și $(\eta+\Delta\varphi_1)$ este mare și pozitiv, astfel că $\exp[-(\eta+\Delta\varphi_1)/b_{1,c}]$ este neglijabilă față de $\exp[(\eta+\Delta\varphi_1)/b_{1,a}]$, în mod asemănător cu cazul precedent vom avea :

$$\left[\frac{di}{d\eta}\right]_{\eta\to 0}=i_{cor}\left[\frac{1}{b_{1,a}}-\frac{1}{\Delta\varphi_2}\right]. \qquad (IX.3,41)$$

(IX.3,40) și (IX. 3,41) sînt cele două ecuații liniare obținute de Radhakrishnamurty, care pot fi folosite alături de ecuația Stern—Geary pentru determinarea curentului de coroziune.

Ecuații liniare diferite de cea a lui Stern—Geary au obținut și Mansfeld și Oldham [124], folosind proceduri diferite de cele discutate mai sus. Astfel, ei ajung la o expresie generală de tipul :

$$\left[\frac{di}{d\eta}\right]_{\eta=0}=i_{cor}\left\{\frac{1}{b_{1,a}}+\frac{1}{b_{2,c}}+\frac{z_1F}{RT}\left[\exp\left[\frac{z_1F\Delta\varphi_1}{RT}\right]-1\right]^{-1}+\right.$$
$$\left.+\frac{z_2F}{RT}\left[\exp\left[\frac{-z_2F\Delta\varphi_2}{RT}\right]-1\right]^{-1}\right\} \qquad (IX.3,42)$$

de la care ei ajung la formulări ale ecuației liniare de tipul :

$$\left[\frac{di}{d\eta}\right]_{\eta\to 0}=i_{cor}\left[\frac{1}{b_{1,a}}+\frac{1}{b_{2,c}}+\frac{1}{\Delta\varphi_1}\right] \qquad (IX.3,43)$$

$$\left[\frac{di}{d\eta}\right]_{\eta\to 0}=i_{cor}\left[\frac{1}{b_{1,a}}+\frac{1}{b_{2,c}}-\frac{1}{\Delta\varphi_2}\right] \qquad (IX.3,44)$$

[124] F. Mansfeld, K. B. Oldham, *Corros. Sci.*, 11, 787 (1971).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Compararea ecuațiilor (IX.3,40) și (IX.3,41) cu (IX.3,43) și (IX.3,44) arată că primele două, elaborate de către Radhakrishnamurty, sînt mai simple și deci mai ușor de operat cu ele decît cele ale lui Mansfeld și Oldham.

3.4. *Măsurarea vitezei de coroziune în celule cu doi electrozi.* Metoda de măsurare a vitezei de coroziune cu doi electrozi a fost inițiată de Marsch [125]. Ea constă din utilizarea a doi electrozi identici într-o celulă

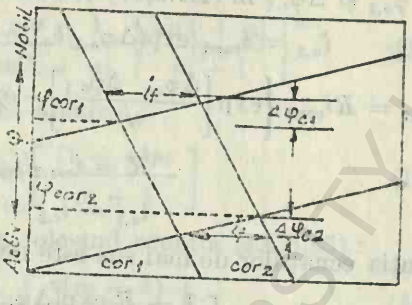


Fig. IX.14. — Diagrama pentru dezvoltarea curentului i_f.

de polarizare. Variația potențialului (determinată de curentul de polarizare existent între cei doi electrozi) se măsoară direct între electrozi, eliminînd necesitatea utilizării electrodului de referință. Metoda, pe lîngă faptul că este foarte simplă, are și avantajul de a prezenta o curbă de polarizare cu un domeniu mai mare de liniaritate [126,127]. Recent, Bandy [128] a elaborat o ecuație generală pentru determinarea curentului de coroziune în cazul polarizării cu doi electrozi. Într-o celulă cu doi electrozi curentul poate fi aplicat în două direcții. Curentul i_f, arătat schematic în figura IX.14, produce polarizarea anodică $\Delta\varphi_{a,1}$ a electrodului 1 și polarizarea catodică $\Delta\varphi_{c,2}$ la electrodul 2. Curentul i_r arătat în figura IX.15 inversează polarizările la cei doi electrozi. Dacă $\Delta\varphi_{de}$ este suma polarizării anodice și catodice în fiecare caz vom avea :

$$\Delta\varphi_{de} = \Delta\varphi_a + \Delta\varphi_c \qquad \text{(IX.3,45)}$$

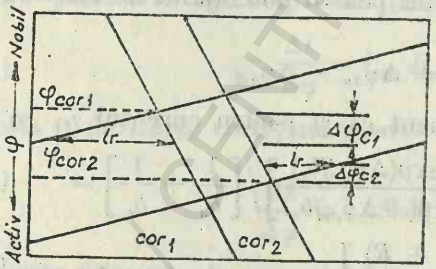


Fig. IX.15. — Diagrama pentru dezvoltarea curentului i_r.

Astfel pentru curentul i_f în figura IX.14,

$$\Delta\varphi_{c,2} = \Delta\varphi_{de} - \Delta\varphi_{a,1} \qquad \text{(IX.3,46)}$$

[125] G. A. Marsch, Proc. Sec. Int. Congress on Metallic Corrosion NACE, p. 936 (1963).
[126] S. Barnartt, *Corrosion*, 31, 164 (1975).
[127] R. Bandy, D. A Johnes, *Corrosion*, 32, 126 (1976).
[128] R. Bandy, *Electrochim. Acta*, 26, 149 (1981).

Dacă se iau în considerare ecuațiile de tip Butler-Volmer pentru polarizările anodice și catodice:

$$i_a = i_{cor}\{\exp(\Delta\varphi/b_a) - \exp(-\Delta\varphi/b_c)\} \quad \text{(IX.3,47)}$$

$$i_c = i_{cor}\{\exp(\Delta\varphi/b_c) - \exp(-\Delta\varphi/b_a)\} \quad \text{(IX.3,48)}$$

în care i_a și i_c sînt curenții aplicați anodic sau catodic, și se fac substituirile pentru $\Delta\varphi_{a,1}$ și $\Delta\varphi_{c,2}$ în (IX.3,47) și (IX.3,48), se ajunge la:

$$i_{a,1} = i_{cor,1}\{\exp(\Delta\varphi_{a,1}/b_a) - \exp(-\Delta\varphi_{a,1}/b_c)\} \quad \text{(IX.3,49)}$$

$$i_{c,2} = Ri_{cor,1}\left\{\exp\left[\frac{\Delta\varphi_{de}-\Delta\varphi_{a,1}}{b_c}\right] - \exp\left[-\frac{\Delta\varphi_{de}-\Delta\varphi_{a,1}}{b_a}\right]\right\} \quad \text{(IX.3,50)}$$

în care:

$$R = i_{cor,2}/i_{cor,1}$$

$$i_{a,1} = i_{c,2} = i_f \quad \text{(IX.3,51)}$$

Soluția ecuațiilor de mai sus este de forma:

$$\Delta\varphi_{a,1} = \ln\left[\frac{1 + R\exp(\Delta\varphi_{de}/b_c)}{1 + R\exp(-\Delta\varphi_{de}/b_a)}\right] \Big/ \left[\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c}\right] \quad \text{(IX.3,52)}$$

sau

$$\Delta\varphi_{a,1} = B\ln\left[\frac{(1 + nR)/m}{m + R}\right] \quad \text{(IX.3,53)}$$

în care: $B = 1\Big/\left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c}\right)$; $m = \exp(\Delta\varphi_{de}/b_a)$; $n = \exp(\Delta\varphi_{de}/b_c)$.

Valoarea lui $\Delta\varphi_{c,2}$ se obține prin substituirea lui $\Delta\varphi_{a,1}$ din (IX. 3,53) în (IX. 3,46). Folosind pe $\Delta\varphi_{a,1}$ din (IX. 3,53) și ecuația (IX.3,49) se obține valoarea i_f:

$$i_f = i_{cor,1}\left[\frac{R(mn - 1)}{m(nR + 1)}\right]\left\{\frac{(1 + nR)m}{m + R}\right\}^{B/b_a} \quad \text{(IX.3,54)}$$

Pentru curentul invers i_r, ecuația pentru potențialul de electrod (figura IX.11) va fi de forma:

$$\Delta\varphi_{c,1} = \Delta\varphi_{de} - \Delta\varphi_{a,2} \quad \text{(IX.3,55)}$$

Aplicînd același raționament ca și pentru curentul i_f, se obține:

$$\Delta\varphi_{a,2} = \ln\left[\frac{R + \exp(\Delta\varphi_{de}/b_c)}{R + \exp(-\Delta\varphi_{de}/b_a)}\right] \Big/ \left[\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c}\right] = \quad \text{(IX.3,56)}$$

$$= B\ln\left[\frac{m(n + R)}{mR + 1}\right] \quad \text{(IX.3,57)}$$

$$i_r = Ri_{cor,1}\left[\frac{mn - 1}{m(R + n)}\right]\left\{\frac{(R + n)m}{mR + 1}\right\}^{B/b_a} \quad \text{(IX.3,58)}$$

Ecuațiile (IX.3,54) și (IX.3,58) sînt ecuațiile generale pentru celula cu doi electrozi. Se observă că valoarea curenților este independentă de diferența de potențial de coroziune, dar depinde de variația totală a diferenței de potențial ($\Delta\varphi_{de}$). Aceste ecuații complexe pot fi utilizate mai

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

departe pentru a se obține expresii mai simple pentru determinarea curentului de coroziune. Astfel, dacă se consideră cazul special :

$$i_{cor,1} = i_{cor,2} = i_{cor}$$

vom avea

$$R = 1$$

Folosind valoarea $R = 1$ în ecuațiile (IX.3,54) și (IX.3,58), valoarea curentului aplicat (i_{ap}) este exprimată de relația :

$$i_{ap} = i_f = i_r = i_{cor} \frac{mn - 1}{m(1+n)} \left\{ \frac{m(1+n)}{m+1} \right\}^{B/b_a} \qquad \text{(IX.3,59)}$$

Ecuația (IX.3,53) va da polarizarea anodică :

$$\Delta\varphi_a = B \ln \left[\frac{(1+n)m}{m+1} \right] \qquad \text{(IX.3,60)}$$

Polarizarea catodică se va exprima folosind ecuația (IX.3,45) :

$$\Delta\varphi_c = B \ln \left[\frac{n(m+1)}{n+1} \right] \qquad \text{(IX.3,61)}$$

Ecuația (IX.3,59) arată că pentru valori cunoscute ale constantelor Tafel, curentul de coroziune (i_{cor}) poate fi evaluat din valoarea curentului experimental aplicat i_{ap} și variația în potențial $\Delta\varphi_{dc}$. Curentul aplicat poate fi trasat funcție de polarizările anodice și catodice exprimate prin ecuațiile (IX.3,60) și (IX.3,61). Panta curbei de polarizare la polarizare zero dă valoarea rezistenței de polarizare R_p și în mod implicit viteza de coroziune.

Ecuația liniară pentru determinarea curentului de coroziune, pentru cazul cu trei electrozi, se obține prin diferențierea la φ_{cor} a ecuației generale de tip Butler-Volmer, ceea ce conduce la :

$$\left(\frac{di}{d\varphi} \right)_{\varphi_{cor}} = \frac{1}{R_p} = \frac{i_{cor}(b_a + b_c)}{b_a b_c} = \frac{i_{cor}}{B} \qquad \text{(IX.3,62)}$$

Pentru polarizare egală cu zero ($\Delta\varphi \to 0$) curentul aplicat este :

$$\frac{\Delta i}{\Delta\varphi} = i_{cor}/B \qquad \text{(IX.3,63)}$$

Ecuația polarizării corespunzătoare celulei cu doi electrozi are forma :

$$\frac{\Delta i}{\Delta\varphi} = i_{cor}/2B \qquad \text{(IX.3,64)}$$

în care $\Delta\varphi$ este diferența de potențial între doi electrozi identici produsă de curentul de polarizare Δi. Dacă Δi produce o variație de potențial egală cu $\Delta\varphi_{dc}$, ecuația (IX.3,64) devine :

$$\Delta i/\Delta\varphi_{dc} = i_{cor}/2B \qquad \text{(IX.3,65)}$$

care exprimă ecuația liniară pentru determinarea curentului de coroziune în celula cu doi electrozi. Curbele de polarizare pentru diferite valori ale lui b în cazul celulei cu doi și trei electrozi sînt prezentate în figurile IX.16, IX.17 și IX.18. Din aceste figuri se observă că erorile metodei cu doi elec-

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

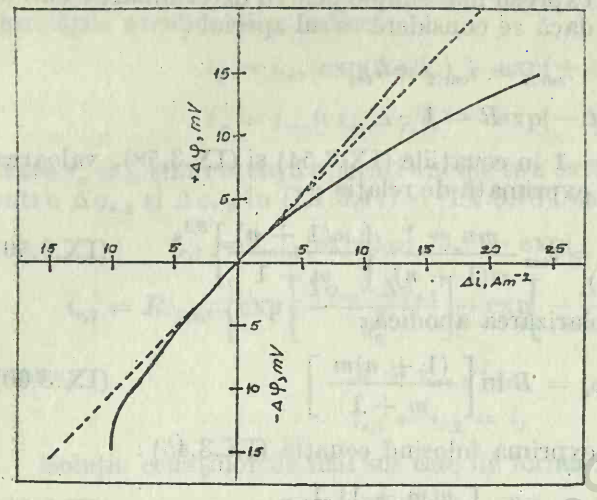


Fig. IX.16. — Curbele de polarizare pentru metoda cu 2 și 3 electrozi pentru $b_a = 30$ mV; $b_c = 120$ mV. ——— curba de polarizare pentru sistemul cu 3 electrozi; - - - - - - tangenta la curba de polarizare; —·— curba de polarizare pentru sistemul cu 2 electrozi.

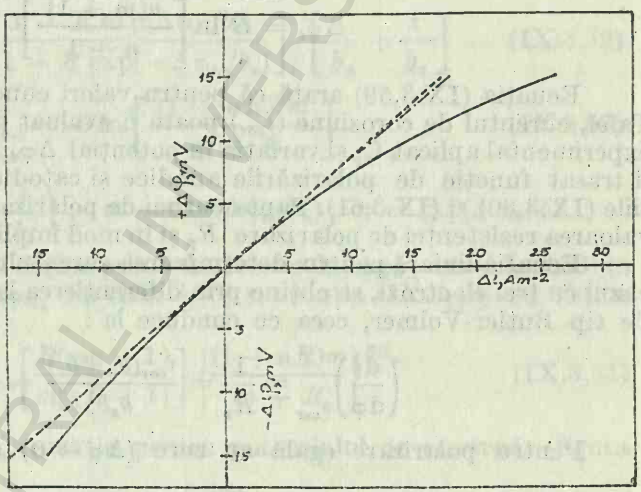


Fig. IX.17. — Curbele de polarizare pentru metoda cu 2 sau 3 electrozi pentru $b_a = 30$ mV; $b_c = 60$ mV. ——— curba de polarizare pentru sistemul cu 3 electrozi; - - - - - tangenta la curba de polarizare; —·— curba de polarizare pentru sistemul cu 2 electrozi.

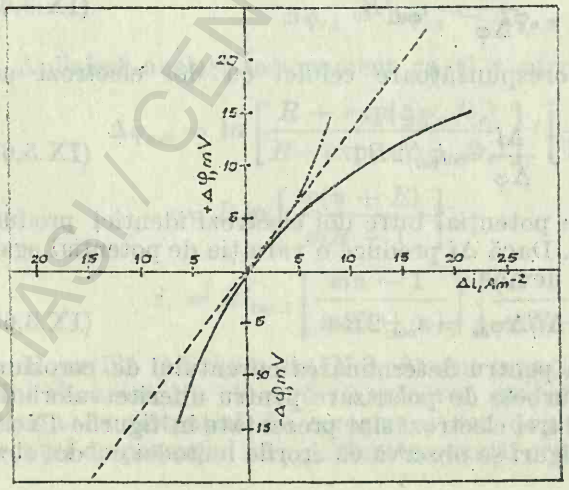


Fig. IX.18. — Curbele de polarizare pentru metoda cu 2 și cu 3 electrozi pentru $b_a = 30$ mV; $b_c = \infty$. ——— curba de polarizare pentru sistemul cu 3 electrozi; - - - - - - tangenta la curba de polarizare; —·— curba de polarizare pentru sistemul cu 2 electrozi.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

trozi sînt mai mici decît în metoda cu trei electrozi. Bandy [128] a arătat că într-o celulă cu doi electrozi similari, constituiți din același metal, aceștia se pot coroda adesea cu viteze diferite. În această situație, se determină o viteză medie de coroziune exprimată de relația :

$$i_{cor,m} = \frac{\Delta i 2B}{\Delta \varphi_{de}} = \frac{2(i_{cor,1})(i_{cor,2})}{i_{cor,1} + i_{cor,2}} = \frac{2R}{1 + R} \qquad \text{(IX.3,66)}$$

3.5. *Alte expresii pentru viteza de coroziune.* Sînt cazuri cînd ecuațiile cinetice descrise mai sus, bazate pe presupunerea că viteza de coroziune are la bază reacția de transfer de sarcină, nu pot fi aplicate. În continuare vom menționa trei cazuri specifice.

3.5.1. *Efectul căderii ohmice.* Căderea ohmică apare ca urmare a existenței unei rezistențe mari în electrolit sau la interfața electrod/electrolit (apariția unor filme de acoperire de mare rezistență ohmică). Efectul produs de această cădere ohmică asupra valorii rezistenței de polarizare a fost studiat de mai mulți cercetători. Feitler [129] a arătat că erorile produse de căderea ohmică necompensată asupra lui R_p sînt neglijabile în soluții cu o rezistență de $10^5\ \Omega \cdot$ cm pentru cazul celulei cu doi electrozi și $10^6\ \Omega \cdot$cm pentru cazul celulei cu trei electrozi. Mansfeld [116] critică această concluzie arătînd că ea nu a putut fi verificată experimental, ceea ce impune utilizarea schemelor de polarizare electrodică cu compensarea căderii ohmice. Astăzi, potențiostatele comerciale sînt prevăzute cu dispozitive speciale pentru compensarea căderii ohmice în celula de polarizare.

Ecuația pentru determinarea curentului de coroziune în prezența căderii ohmice este de forma :

$$R'_p = (B/i_{cor}) + R\Omega \qquad \text{(IX.3,67)}$$

în care R'_p este rezistența de polarizare măsurată experimental, iar $R\Omega$ este căderea ohmică la electrozi.

3.5.2. *Coroziunea chimică.* Studiind coroziunea unor oțeluri inoxidabile în acid sulfuric 0,1 N la 90°C, Kolotîrkin și colaboratorii [130,131] au arătat că procesul poate avea loc nu numai printr-un mecanism electrochimic, dar și prin unul chimic. În această situație ei au sugerat că ecuațiile cinetice și în general metoda polarizării electrodice nu poate fi utilizată decît cu corecții majore. Mansfeld [116] a arătat același lucru pentru aliaje de titan.

3.5.3. *Efectul difuziei depolarizantului.* În cazul că procesul de reducere catodică a depolarizantului (în special procesele de coroziune ce decurg cu depolarizare cu oxigen) este precedat de etapa lentă a transferului prin difuzie a acestuia la stratul dublu, ecuația de transfer de sarcină de tip Butler-Volmer trebuie să fie modificată, introducîndu-se și termeni ce cuprind difuzia staționară.

Tomașov [132] a propus o ecuație care exprimă relația dintre curent și potențial în acest caz :

$$\varphi_c = \varphi_c^0 - (a + b \log i) + b \log\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \qquad \text{(IX.3,68)}$$

[129] H. Feitler, *Mater. Perf.*, 9(10), 37 (1970).
[130] I. M. Kolotîrkin, G. M. Florianovici, *Z. phys. Chem.*, 231, 145 (1966).
[131] G. M. Florianovici, T. R. Agladze, L. A. Sokolova, F. M. Mihceva, *Elektrochimia*, 1, 936 (1973).
[132] N. D. Tomașov, „Coroziunea metalelor cu depolarizare de oxigen", Moskva, Akad. Nauk, 1947.

în care i_L este curentul limită de difuzie. Din ecuație se observă că atunci cînd i_L este foarte mare (acces liber de oxigen) ultimul termen al ecuației se neglijează, procesul decurgînd cu controlul transferului de sarcină. Cînd i_L are valoare apropiată de i, termenul de transfer de sarcină este neglijabil, procesul de coroziune desfășurîndu-se sub controlul difuziei staționare conform ecuației :

$$\varphi_c = \varphi_c^0 + b \log [1 - i/i_L] \qquad \text{(IX.3,69)}$$

3.6. *Termodinamica proceselor de coroziune electrochimică. Diagrame Pourbaix.* Folosind datele termodinamice privind reacțiile dintre diferitele metale sau nemetale și apă, combinîndu-le cu date asupra solubilității oxizilor și hidroxizilor, precum și cu constantele de echilibru ale acestor reacții, Pourbaix și colaboratorii[133,134] au elaborat așa-numitele diagrame potențial-pH sau diagrame Pourbaix, care indică fazele termodinamic stabile ale unui metal, ale compușilor săi și ale apei funcție de potențialul electrodic și de pH. Pentru obținerea acestor diagrame este necesar să se scrie toate reacțiile de echilibru chimice și electrochimice care au loc în prezența unei soluții apoase, exprimînd și apa lichidă, H_2O, ionii de hidrogen, H^+, și electronii liberi, e.

Pentru o reacție chimică (în care nu sînt implicați electronii) condiția de echilibru este exprimată de relația :

$$\sum \nu\mu = 0 \qquad \text{(IX.3,70)}$$

în care μ este potențialul termodinamic.

La 25°C această condiție poate fi exprimată de expresia :

$$\sum \nu \log M = \log K \qquad \text{(IX.3,71)}$$

în care :

$$\log K = -\frac{\sum \nu\mu_0}{1368} \qquad \text{(IX.3,72)}$$

Constanta de echilibru K este, după natura gazoasă sau dizolvată a reactanților, o constantă de disociere, de solubilitate, un produs de solubilitate etc. Așa cum se observă din ecuația (IX.3,72) aceste constante pot fi ușor calculate dacă se cunosc entalpiile standard de formare μ_0 ale reactanților.

Pentru o reacție electrochimică (în care sînt implicați electronii) condiția de echilibru este :

$$\sum \nu\mu - 23{,}050\, z\varphi_e = 0 \qquad \text{(IX.3,73)}$$

în care φ_e este potențialul de electrod de echilibru, care la 25°C poate fi exprimat de cunoscuta ecuație Nernst :

$$\psi_e = \varphi_e^0 + \frac{0{,}0591}{z} \sum \nu \log M \qquad \text{(IX.3,74)}$$

unde φ_e^0 este potențialul standard de electrod :

$$\varphi_e^0 = \frac{\sum \nu\mu_0}{23{,}050\, z} \qquad \text{(IX.3,75)}$$

[133] M. Pourbaix și colaboratorii, „Atlas d'Equilibres Electrochimiques", Paris, Gauthier-Villars and Brussels CEBELCOR, 1963.

[134] M. Pourbaix, „Thermodynamique des solutions aqueuses,", Thèse, Delft 1945, Beranger — Paris — Liège, 1946.

Potențialul de echilibru φ_e este considerat, după natura gazoasă sau dizolvată a reactanților, un potențial redox sau un potențial de dizolvare a unei substanțe solide, lichide sau gazoase.

Pentru a trasa diagramele, de obicei, se studiază patru tipuri de reacții ce pot avea loc în soluțiile apoase și anume : 1) reacții în care nu sînt implicați nici ioni de hidrogen nici electroni ; 2) reacții în care sînt implicați numai ioni de hidrogen ; 3) reacții în care sînt implicați numai electroni ; 4) reacții în care sînt implicați și ioni de hidrogen și electroni.

Reacțiile de tipul 2 depind numai de pH, reacțiile de tipul 3 depind numai de potențialul de electrod, iar reacțiile de tipul 4 depind și de potențial și de pH.

Pentru a vedea cum se obține o asemenea diagramă, vom folosi sistemul Fe—H_2O descris de Pourbaix încă din 1945 [134]. Cînd se corodează fierul în apă ce conține oxigen, au loc simultan un mare număr de reacții în urma cărora metalul se dizolvă sub formă de ioni sau se formează, prin reacții secundare, hidroxizi și oxizi de valență diferită. Cele mai semnificative reacții ale fierului cu apa precum și formulele de echilibru corespunzătoare sînt următoarele :

Reacții heterogene la care participă o singură substanță solidă și în care nu sînt implicați electronii :

$$Fe^{++} + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+ \quad \log Fe^{++} = 13{,}29 - 2pH$$

$$Fe^{+++} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ \quad \log Fe^{+++} = 4{,}82 - 3\,pH$$

$$2Fe^{+++} + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6H^+ \quad \log Fe^{+++} = -0{,}72 - 3pH$$

Reacții heterogene la care participă o singură substanță solidă și în care sînt implicați electronii :

$$Fe = Fe^{++} + 2e \qquad \varphi_e = -0{,}44 + 0{,}0295 \log Fe^{++}$$

$$Fe = Fe^{+++} + 3e \qquad \varphi_e = -0{,}037 + 0{,}0918 \log Fe^{+++}$$

$$Fe^{++} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ + e \qquad \varphi_e = 1{,}057 - 0{,}177\,pH - 0{,}0591 \log Fe^{++}$$

$$2Fe^{++} + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e \qquad \varphi_e = 0{,}728 - 0{,}177\,pH - 0{,}0591 \log Fe^{++}$$

$$3Fe^{++} + 4H_2O = Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e \qquad \varphi_e = 0{,}980 - 0{,}236\,pH - 0{,}088 \log Fe^{++}$$

Reacții heterogene la care participă două substanțe solide :

$$Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e \qquad \varphi_e = -0{,}047 - 0{,}0591\ pH$$

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e \qquad \varphi_e = -0{,}085 - 0{,}0591\ pH$$

$$Fe + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ + 3e \qquad \varphi_e = 0{,}059 - 0{,}0591\ pH$$

$$2Fe + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6H^+ + 6e \qquad \varphi_e = -0{,}051 - 0{,}0591\ pH$$

Folosind ca bază ecuațiile de mai sus, se obțin două diagrame de echilibru pentru care se consideră ca produși de reacție solizi fie hidroxizii (figura IX.19), fie oxizii (figura IX.20). Dacă se acceptă în primă aproxi-

mație că fierul este corodabil sau necorodabil într-o soluție apoasă care inițial nu conține ionii de fier, după cum cantitatea de fier ce poate fi dizolvată este mai mare sau mai mică decît 10^{-6} atomi-gram/l (0,06 mg ioni

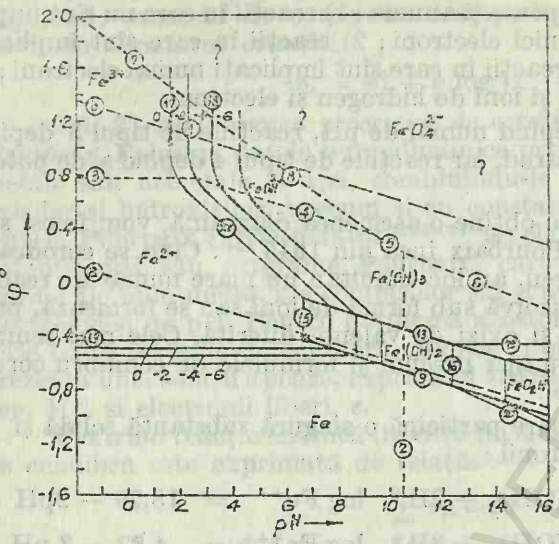


Fig. IX.19. — Diagrama potențialului de electrod funcție de pH pentru sistemul Fe—H_2O, considerînd ca substanțe solide numai Fe, $Fe(OH)_2$ și $Fe(OH)_3$ (după M. Pourbaix).
Liniile *a* și *b* arată domeniul de stabilitate a apei; explicația este valabilă și pentru figurile IX.20 și IX.21.

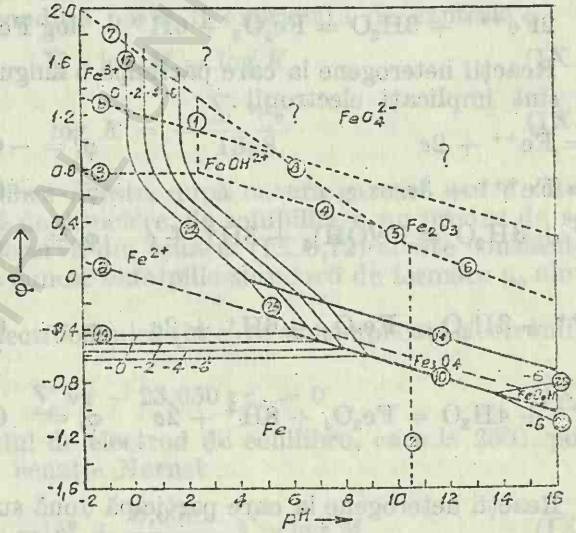


Fig. IX.20. — Diagrama potențialului de electrod funcție de pH pentru sistemul Fe—H_2O, considerînd ca substanțe solide Fe, Fe_3O_4 și Fe_2O_3 (după M. Pourbaix).

de fier pe litru), liniile din figurile IX.19 și IX.20 (liniile de echisolubilitate — 6) fac distincția clară dintre zona în care coroziunea este posibilă și aceea în care nu este posibilă.

În figura IX. 21 se prezintă același sistem, unde este trecută numai linia de echisolubilitate — 6, care definește domeniul de coroziune, pasivitate și imunitate. În domeniul în care nu există coroziune se disting două regiuni și anume, o regiune în care forma solidă stabilă este metalul (domeniul de imunitate sau protecție catodică) și regiunea în care forma solidă stabilă este un oxid (domeniul de pasivitate). Totuși, aceste diagrame

dau informații numai asupra posibilității termodinamice a reacțiilor de electrod. Cu alte cuvinte, nu este posibil să se tragă concluzii cu privire la viteza reală de desfășurare a procesului de coroziune.

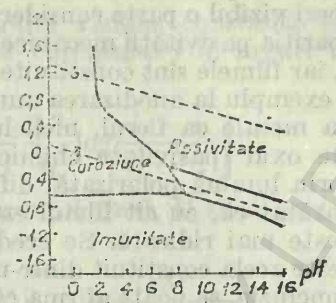


Fig. IX.21. — Diagrama Pourbaix pentru coroziunea fierului cu indicarea domeniilor de coroziune, pasivitate și imunitate.

4. PASIVITATEA METALELOR

4.1. *Generalități.* Încercarea de a găsi o definiție generală a stărilor de pasivitate poate fi considerată ca o sarcină disperată. Într-adevăr, este vorba de a grupa sub o singură definiție o serie de condiții anodice anormale care pot să difere mult între ele, așa cum ar fi, de exemplu, acelea prezentate de : fier, nichel, metalele din grupa platinei, aluminiu, plumb în mediu de acid sulfuric, argint în mediu de cloruri sau staniu, aur, oțeluri inoxidabile, titan și aliajele sale în diverse medii de reacție. Deci, trebuie să se îmbrățișeze toate condițiile nenumărate în care funcționarea anodică a metalelor și aliajelor fie în procese locale, fie sub acțiunea unui curent imprimat se îndepărtează într-o manieră radicală de previziunile termodinamice.

Pasivitatea a fost descoperită independent de Bergmann [135] și Keir [136], în jurul anului 1790. Ei au stabilit că fierul introdus în acid azotic concentrat își pierde activitatea, în sensul că nu se mai dizolvă în acid. În 1836, Schönbein [137] începe investigațiile asupra fenomenului amintit, pe care îl denumește primul pasivitate. Schönbein a arătat că pasivitatea poate avea loc și dacă se anodizează metalul în soluții de oxiacizi. În scrisorile către Schönbein, Faraday și-a exprimat părerea [138] că fenomenul se datorește formării unui film protector de oxid pe suprafața metalului.

După lucrările lui Schönbein, preocupările privind pasivitatea au scăzut aproape complet în cursul secolului al XIX-lea, dar începînd cu Hittorf [139], în 1898, care a criticat teoria oxidării, fenomenul a început să fie iarăși obiectul cercetărilor. În urma investigațiilor făcute după această dată, s-au emis numeroase teorii, cele mai multe avînd azi doar un interes istoric. De aceea este imposibil de a le discuta detaliat, dar se pot enumera principalele puncte de vedere în legătură cu fenomenul :

a) Metalul suferă un fel de schimbare alotropică descrisă pe rînd ca o variație a valenței, a densității de electroni sau a echilibrului intern între stările ionice posibile. Pasivitatea este rezultatul formării la supra-

---

[135] Bergmann, De Diversa Phlogisti Quant, in Metallis, 1790.
[136] Keir, *Phil. Trans.*, 80, 374 (1790).
[137] Schönbein, *Pogg. Ann.*, 37, 390 ; 590 (1836).
[138] M. Faraday, *Phil. Mag.*, 9, 122 (1836) ; 10, 175 (1837).
[139] J. W. Hittorf, *Z. phys. Chem.* 25, 729 (1897).

fața metalului a unui strat de adsorbție cu oxigen gazos sau a unui aliaj metal-oxigen.

b) Metalele pasive formează un film de oxid pe suprafață. Acest film poate acoperi vizibil o parte considerabilă a suprafeței, făcînd posibilă prin aceasta apariția pasivității mecanice. De obicei, acest tip de pasivitate este incomplet, iar filmele sînt constituite din straturi subțiri de oxid sau hidroxid, ca de exemplu la anodizarea aurului și plumbului în anumite condiții.

c) La metale ca fierul, nichelul, platina etc., se formează un film invizibil de oxid (pasivitate chimică). Asemenea filme au fost puse în evidență prin lumină polarizată, difracție de electroni etc.

S-a arătat că, cu cît filmul este mai subțire, cu atît puterea sa de protecție este mai ridicată. Se crede că un film cu putere de protecție completă este acela constituit dintr-un singur strat de molecule.

În concluzie, se poate afirma că prin pasivitate se înțelege în general inhibiția cinetică a tendinței, totdeauna atît de accentuată, pe care o posedă metalele de a reacționa cu mediul de contact, că pasivitatea are drept cauză un film ultrasubțire (3—100 Å), dar compact și complet lipsit de pori, care acoperă suprafața metalului. Acest strat sau film fără pori și absolut dens determină de asemenea și proprietățile optice și electrochimice ale suprafeței pasivate. Este de asemenea un fapt sigur că în stare staționară aceste filme sînt straturi de oxizi solizi și nu straturi monomoleculare de adsorbție.

Problema importantă însă nu este aceea de a stabili dacă există sau nu există pe suprafața metalică un film protector, ci aceea cum se formează un astfel de film, care este structura sa și, mai ales, care este stabilitatea sa într-un mediu coroziv dat.

4.2. *Modelele formării filmului de pasivitate.* Se cunosc trei modele principale pentru explicarea modului de formare a filmelor de pasivitatea la care ne vom referi în continuare.

4.2.1. *Modelul dizolvării-precipitării.* Denumit și modelul formării filmului de pasivitate sub controlul rezistenței ohmice, este din punct de vedere istoric primul model elaborat pentru explicarea apariției pasivității. El se datorește lui Müller și colaboratorii. Într-adevăr, într-o lungă serie de comunicări, Müller și colaboratorii [140] au elaborat o *Bedeckungstheorie* în acord cu care cauza inițială a pasivității este acumularea la electrod a unui produs de electroliză (sare sau sare bazică a metalului), format prin hidroliză, pînă ce soluția devine suprasaturată, ceea ce permite depunerea de cristale pe suprafața electrodului. Aceste cristale acoperă o mare porțiune a suprafeței și astfel crește proporțional și densitatea de curent în pori, care reprezintă părțile neacoperite ale electrodului. Curentul din pori poate fi de 100 sau de 1000 de ori mai mare decît densitatea de curent inițială pe electrodul neacoperit cu sare, astfel că el are o valoare suficient de mare pentru a deplasa potențialul în regiuni pozitive în care starea suprafeței electrodului poate să conducă la apariția pasivității.

În alte cazuri, poate exista pe suprafața metalului un strat de oxid natural și procesul pasivării constă în cristalizarea sării metalului în porii oxidului natural.

Müller a elaborat teoria sa privitoare la pasivitate pe baza unor experimentări în care a folosit electrozi de fier polarizați anodic în soluții de

[140] W. J. Müller și colaboratorii, „Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle", Berlin, 1933.

H_2SO_4. De obicei el a ținut electrozii la potențial constant și a observat variația curentului în timp. Începutul pasivității este marcat printr-o rapidă scădere a curentului.

Presupunînd că grosimea filmului rămîne constantă și că filmul crește numai într-o direcție, variația curentului i în raport cu timpul t este dată de ecuația :

$$t = C - A\left[\frac{i}{i_i - i}\frac{2{,}3}{i_i}\log\frac{i_i - i}{i_i - i_r}\right] \qquad \text{(IX.4,1)}$$

în care i_i este curentul inițial, i_r curentul final, C și A sînt constante, definite prin relațiile :

$$C = \frac{sS_i}{F(1 - t_-)i_i}\ ; \quad A = \frac{s\delta^2}{\varkappa F(1 - t_-)w_0}$$

unde s este densitatea materialului filmului, δ grosimea filmului, S_i suprafața anodică inițială, F constanta Faraday, t_- numărul de transport anionic, w rezistența la frontiera stratului, iar $\varkappa$ conductibilitatea soluției în zona stratului dublu electric. Constanta C este în mod practic egală cu timpul în care are loc căderea rapidă a curentului, adică timpul de pasivare τ :

$$\tau = CK\left[\frac{\delta}{i_i}\right] \qquad \text{(IX.4,2)}$$

Această ecuație arată că dacă δ este independentă de curent, $\tau i_i =$ $=$const. Müller a stabilit totuși că în numeroase cazuri se obține o relație liniară dacă log τ este trasat funcție de log i_i, rezultatele putînd fi reprezentate prin :

$$\tau = Bi_i^{-n} \qquad \text{(IX.4,3)}$$

unde $n = 2$. Constanta B (care reprezintă timpul de pasivare pentru un curent de 1 A) este proporțională cu solubilitatea sării formate la anod, pentru cupru și fier în soluții de acid sulfuric. Pentru a justifica această relație se sugerează că grosimea filmului variază invers cu valoarea curentului inițial. Se poate imagina că, de fapt, într-adevăr lucrurile se petrec în acest sens, deoarece grosimea filmului este determinată de mărimea cristalelor ce se separă din soluția suprasaturată și mărimea lor va fi cu atît mai mare, cu cît este mai mic gradul saturării care este proporțional cu densitatea de curent. Rezistența electrică a sistemului strat-pori este relativ mică pînă la o acoperire de 99 %. Cînd este atinsă această stare, rezistența crește brusc și devine factorul de control al curgerii curentului anodic.

Teoria lui Müller a fost verificată pentru tranzienții potențiostatici curent-timp în diferite reacții [141].

Mai recent, Calandra și colaboratorii [142] au obținut, pe baza modelului Müller al rezistenței ohmice, curbele teoretice ale dependenței potențiodinamice potențial-curent. Ei au arătat că atît curentul de maxim (i_m) cît și potențialul de maxim (φ_m), în curbele potențiodinamice, depind de

[141] R. S. Cooper, *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 307 (1956); **105**, 109 (1958).

[142] A. J. Calandra, N. R. de Tacconi, R. Pereiro, A. I. Arvia, *Electrochim. Acta*, **19**, 901 (1974).

viteza de baleiere a potențialului, (v) așa cum se poate vedea în figura IX.22.

Ecuația teoretică corespunzătoare dependenței curentului de maxim i_m de viteza de baleiere v are forma :

$$i_m = \left(\frac{zF\rho\varkappa A}{M}\right)^{1/2}(1-\theta_m)v^{1/2} \qquad \text{(IX.4,4)}$$

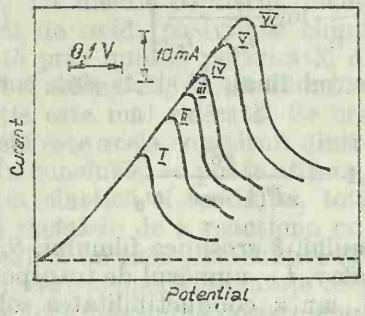


Fig. IX.22. — Curbele potențiodinamice la diferite valori ale vitezei de baleiere a potențialului pentru formarea filmului de CuCl în soluție de HCl 6 N. *I* — 50 mV/s; *II* — 100 mV/s; *III* — 150 mV/s; *IV* — 200 mV/s; *V* — 300 mV/s; *VI* — 400 mV/s (după Calandra et al.).

în care ρ este greutatea specifică a filmului format, $\varkappa$ conductivitatea electrolitului în porii filmului, M greutatea sa moleculară, A aria totală a electrodului, iar θ_m gradul de acoperire la maximul de curent.

Potențialul de maxim φ_m este la rîndul său exprimat de relația :

$$\varphi_m = R_0 + \frac{\delta}{\varkappa A(1-\theta_m)}\left(\frac{\varkappa AM}{zF\rho\delta^2}\right)^{1/2}(1-\theta_m)v^{1/2} \qquad \text{(IX.4,5)}$$

în care δ este grosimea filmului, iar R_0 rezistența în circuitul de polarizare atunci cînd la electrod nu se formează un film.

Ecuațiile și curbele teoretice ale lui Calandra au fost verificate experimental de Calandra și colaboratorii pentru formarea filmelor de paratiocianogen pe platină și pentru formarea filmelor de clorură pe cupru.

4.2.2. *Modelul nucleerii.* Armstrong, Fleischmann și Thyrsk[143] au criticat modelul dizolvării-precipitării pentru formarea filmelor de calomel pe mercur, deoarece este nepotrivit cu datele obținute de ei în investigațiile privind electrocristalizarea clorurilor pe cale potențiostatică. Pe baza acestor investigații ei propun ca model al formării inițiale a unui film de pasivitate nucleară și creșterea centrilor de nucleere. În acord cu acest model, procesul inițial de formare a filmului pasiv constă în formarea progresivă și creșterea laterală a nucleilor pe suprafața anodică. Doarece creșterea are loc la periferia nucleilor formați la început, curentul anodic crește cu timpul. Cînd centrii de creștere se măresc, intervin procese de acoperire reciprocă a acestora, astfel că aria periferică disponibilă pentru creștere descrește cu timpul. Implicit va descrește odată cu aria și curentul de pasivare.

Fleischmann și Thyrsk[144] au arătat că este posibil să se studieze cinetica nucleerii filmelor pe baza unei variante a mecanismului clasic al nucleerii. Astfel, dacă se formează o fază nouă pe suprafața electrodului

[143] R. D. Armstrong, M. Fleischmann, H. R. Thyrsk, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 2238 (1965).

[144] M. Fleischmann, H. R. Thyrsk, *Electrochim. Acta*, 9, 757 (1964).

printr-un proces de creștere a centrilor bidimensionali, atunci curentul (la potențial constant) ce se datorește unui singur centru de formă circulară va fi exprimat de relația

$$i = \frac{zF\pi Mhk^2t}{\rho} \qquad \text{(IX.4,6)}$$

în care M este masa moleculară, h înălțimea centrului în cm, ρ densitatea sa în $g \cdot cm^{-3}$, iar k constanta de viteză a creșterii cristalului în $moli \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$.

În contrast cu teoria clasică a nucleerii, se presupune că stadiul lent este formarea rețelei cristaline la periferia centrilor de creștere și nu difuzia de suprafață. Ei presupun de asemenea că primul strat pe suprafața anodului se formează dintr-un mare număr de nuclei, iar nucleerea este progresivă în timp. În aceste condiții, numărul de nuclei N va fi :

$$N = A't \qquad \text{(IX.4,7)}$$

în care A' este exprimat în $nuclei \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$. Combinarea ecuației (IX.4,6) cu (IX.4,7) va conduce la :

$$i = \frac{zF\pi Mhk^2A't^2}{\rho} \qquad \text{(IX.4,8)}$$

pentru stadiul inițial al creșterii. Presupunînd că nucleerea este complet întîmplătoare pe întreaga suprafață a electrodului, este posibil să se obțină o curbă completă curent/timp pentru descrierea depunerii unui singur strat, luînd în considerare și acoperirile reciproce dintre centri. Final se obține :

$$i = \frac{zF\pi Mhk^2A't^2}{\rho} \exp\left[-\frac{M^2k^2A't^3}{\rho^2}\right] \qquad \text{(IX.4,9)}$$

pe cînd pentru formarea instantanee a N_0 nuclei distribuiți întîmplător pe suprafață :

$$i = \frac{2zF\pi MhN_0k^2t}{\rho} \exp\left[-\frac{\pi N_0M^2k^2t^2}{\rho^2}\right] \qquad \text{(IX.4,10)}$$

Ecuația (IX. 4,9) prevede o creștere a curentului pînă la o valoare maximă i_m :

$$i_m = \left[\frac{4z^3F^3\pi h^3\rho k^2A'}{M} \exp(-2)\right]^{1/3} \qquad \text{(IX.4,11)}$$

la timpul t_m :

$$t_m = \left[\frac{2\rho^2}{\pi M^2k^2A'}\right]^{1/3} \qquad \text{(IX.4,12)}$$

pentru nucleerea progresivă, după care curentul descrește asimptotic spre zero.

Interpretînd tranzienții potențiostatici pentru formarea straturilor de hidroxid de cadmiu, Fleischmann și Thyrsk au arătat că în conformitate cu teoria nucleerii sus-menționată se pot trage următoarele concluzii cu privire la formarea straturilor bidimensionale :

a) Straturile monomoleculare ale unei faze definite se formează la supratensiuni foarte mici care în unele cazuri sînt de ordinul a 5 mV.

Aceasta cere ca deficitul în energie a rețelei datorat absenței extinderii sale tridimensionale să fie compensat de polarizarea de orientare a solventului și adsorbția ionilor de semn contrar.

b) Stratul monomolecular se formează nu pornind de la un singur nucleu, așa cum se imaginează în teoria clasică a nucleerii, ci pornind de la mai mulți nuclei, ceea ce conduce la o creștere rapidă a stratului. Stadiul

TABELUL IX.4

Mecanismele de formare și creștere a filmelor

	Mecanismul	Legea creșterii filmului	Tranzientul potențiostatic
1.	Schimbarea locului	$i = k \exp(\beta - Q/B)$	$i = [t/B + (1/i_0)_{t=0}]^{-1}$
2.	Injecție de ioni în cîmp slab	$i = \alpha E^2$	$i = \left(\frac{nF\rho A}{3M}\right)^{2/3} \alpha^{1/3} \Delta\varphi^{2/3} t^{-2/3}$
3.	Migrarea ionilor în cîmp slab	$i = \rho E$	$i = \left(\frac{nF\rho A}{2M}\right)^{1/2} \gamma^{1/2} \Delta\varphi^{1/2} t^{-1/2}$
4.	Formare în cîmp puternic	$i = \delta \exp(\varepsilon E)$	

lent al acestui proces este formarea rețelei cristaline la periferia centrilor de creștere și nu procesele de difuzie pe suprafață sau de transfer de sarcină.

În cursul timpului au fost elaborate diferite mecanisme de formare și creștere a filmelor de pasivitate pe fier pornind de la procesul de nucleere [145–149], așa cum se observă și din tabelul IX.4. Totuși, s-a constatat că nici una din aceste teorii nu este complet satisfăcătoare pentru a explica în mod cantitativ toate caracteristicile formării filmelor de pasivitate. În special, Lukac și colaboratorii [148] au arătat că nici un model din cele prezentate nu este complet consistent în a arăta dependența dintre constantele de creștere a filmului și temperatură și variația de potențial electrodic. Mai mult, s-a arătat că de cele mai multe ori la potențiale diferite operează mecanisme de formare și creștere diferite.

4.2.3. *Modelul descărcării.* Folosind tehnica tranzienților electrochimici precum și elipsometria, Bockris și colaboratorii [150] au studiat formarea filmelor de pasivitate pe fier în medii neutre.

Pe baza rezultatelor obținute ei au elaborat un model denumit al descărcării, privind formarea filmului de pasivitate a fierului în medii neutre. În conformitate cu acest model, filmul de pasivitate începe să se formeze, concomitent cu procesul de dizolvare a metalului, în zona de dizolvare activă din curba de pasivitate. Dizolvarea fierului are loc pe zone neacoperite cu hidroxid bidimensional, acesta acoperind suprafețe foarte

[145] S. Asakura, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 536 (1971).
[146] D. A. Vermileyea, „Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", editori P. Delahay, C. W. Tobias, vol. III, Interscience, N. Y., 1963.
[147] N. Soto, M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 512; 519 (1964).
[148] C. Lukac, J. B. Lumsden, S. Smialowska, R. W. Staehle, *J. Electrochem. Soc.*, 122, 1571 (1975).
[149] D. D. McDonald, B. Roberts, *Electrochim. Acta*, 23, 557 (1978).
[150] J. O'M. Bockris, M. A. Genshaw, V. Brusic, H. Wroblova, *Electrochim. Acta*, 16, 1859 (1971).

mici la densități de curent mici, gradul de acoperire crescînd odată cu creșterea curentului pînă cînd la valoarea maximului de curent (curentul critic de pasivare) suprafața anodului este complet acoperită. Viteza de formare a filmului în domeniul activ este de 10^{-8} A · cm^{-2}, pe cînd viteza de dizolvare a fierului este de 10^{-5} A · cm^{-2}. Dizolvarea fierului se face direct, fără a trece prin aceea a formării filmului. La rîndul său, filmul se formează în domeniul activ (la valori ale potențialului mai negative decît cea corespunzătoare maximului de curent), cu viteză mult mai mică decît dizolvarea fierului și după un mecanism de schimbare a locului :

$$Fe + OH^- \rightleftharpoons FeOH + e \qquad (I)$$

gruparea OH adsorbită (FeOH) suferă o modificare sau schimbare a locului, trecînd sub suprafața originală a metalului. O altă grupare OH^- se descarcă pe suprafața fierului deja legat cu gruparea OH „dermasorbită", pentru a forma $Fe(OH)_2$:

$$\begin{matrix} OH \\ | \\ Fe \end{matrix} \xrightarrow[\text{a locului}]{\text{schimbare}} \begin{matrix} Fe \\ | \\ OH \end{matrix} \quad \text{grupare dermasorbită} \qquad (II)$$

$$\begin{matrix} Fe \\ | \\ OH \end{matrix} + OH^- \xrightarrow{\text{lent}} \begin{matrix} OH \\ | \\ Fe \\ | \\ OH \end{matrix} + e \qquad (III)$$

Presupunînd că acoperirea cu FeOH (vezi ecuația (I)) urmează o izotermă de tip Temkin, gradul de acoperire θ_{FeOH} va fi exprimat de relația :

$$\theta_{FeOH} = K \exp(-f(\theta)/RT) \exp(F\varphi/RT) \qquad (IX.4,13)$$

În mod corespunzător, curentul de formare a filmului i_{ff} exprimat de stadiul lent (III) va fi dat de relația :

$$i_{ff} = k_2 \theta_{FeOH} \exp(\alpha F\varphi/RT) \exp(-f(\theta_T)/RT) C_{OH^-} \qquad (IX.4,14)$$

în care : $\theta_T = \theta_{OH} + \theta_{Fe(OH)_2}$.

Din cele arătate mai sus reise în mod clar, că filmul de pasivitate pe fier în medii neutre se formează la potențiale mai negative decît potențialul curentului maxim, printr-un mecanism de descărcare (nu unul de dizolvare-precipitare) ; că filmul are o grosime de 1 sau 2 monostraturi și că el constă din hidroxid feros. În continuare ei au arătat că la potențiale pozitive față de potențialul corespunzător curentului maxim, filmul din hidroxid feros se convertește treptat în oxid feric. Această conversie este completă deabia la valori ale potențialului cu 500 mV mai pozitive decît potențialul corespunzător curentului maxim. Creșterea filmelor pasive de grosime pînă la 40 Å reprezintă creșterea oxidului feric.

În felul acesta se poate considera că înaintea curentului maxim fierul se dizolvă direct în soluție, iar diminuarea dizolvării se datorește creșterii gradului de acoperire cu faza oxidică, iar la potențiale mai pozitive decît acela corespunzător curentului maxim, scăderea valorii curentului se datorește acoperirii complete a suprafeței cu $Fe(OH)_2$. Gradul de pasivitate exprimat de raportul dintre curentul de pasivitate i_p și curentul maxim

i_{max} (i_p/i_{max}) este determinat de coeficientul de difuzie a ionilor Fe^{+++} prin oxidul feric.

Trebuie menționat că acest model al lui Bockris nu este în acord cu modelele adsorbției (O^{--} sau OH^-) pentru formarea pasivității propuse de Uhlig[151], Kabanov[152], Kolotîrkin[153] și Frankenthal[154], deoarece modelul

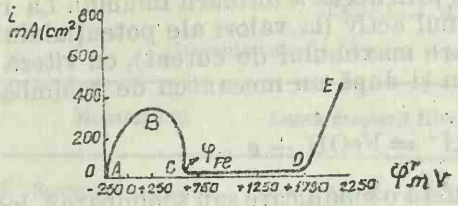


Fig. IX.23. — Curba de pasivare anodică cu domeniile caracteristice și potențialul Flade (φ_{Fl}). AB — domeniul de dizolvare activă; BC — domeniul de tranziție activ-pasiv; CD — domeniul pasiv; DE — transpasivitate.

adsorbției presupune că evenimentul important la potențiale mai negative decît maximul de curent este adsorbția OH^- sau O^{--} pe suprafața electrodului, pe cînd modelul Bockris arată că în acest domeniu de potențial se formează o fază oxidică. Bockris a pus în evidență această fază oxidică prin măsurători elipsometrice.

Modelul adsorbției este discutat mai detaliat în legătură cu potențialul Flade în cele ce urmează.

4.3. *Potențialul Flade.* Atunci cînd electrozi din fier, crom, titan și din multe alte metale și aliaje pasivabile sînt polarizați anodic pe cale potențiostatică, se observă întotdeauna că la o anumită valoare a potențialului anodic de polarizare are loc o scădere bruscă, la valori foarte mici, a curentului, așa cum se observă în figura IX.23. În general, această situație se interpretează ca fiind determinată de formarea filmului de pasivitate care acoperă suprafața metalică. Acest potențial poartă denumirea de potențial Flade (φ_{Fl}).

Într-adevăr, efectuînd cercetări pe fier, Flade[155] și mai ales Franck[156] au observat că există o variație importantă a potențialului fierului în mediu de acid sulfuric la întreruperea curentului de polarizare. Bonhoeffer și colaboratorii[157] au determinat potențialul Flade al fierului printr-un proces de activare catodică. Bonhoeffer și Vetter[158] au observat prima oară potențialul Flade anodic la repasivarea spontană a fierului în acid azotic, iar Franck[159], efectuînd măsurători potențiostatice, a găsit valori apropiate ale potențialului Flade obținut prin curba de polarizare trasată din domeniul activ spre domeniul pasiv și cea trasată din domeniul pasiv spre domeniul activ. De asemenea, Franck a arătat că există o dependență a potențialului Flade (a fierului) de pH, în soluții de acid sulfuric, pentru un domeniu de pH cuprins între 0,4 și 4. Această dependență este exprimată de relația:

$$\varphi_{Fl} = 0{,}58 - 0{,}058\ pH \qquad (IX.4{,}15)$$

---

151) Z. A. Foroulis, H. H. Uhlig, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 13 (1964); F. Mansfeld, H. H. Uhlig, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 900 (1968).
152) B. N. Kabanov, D. I. Leikis, *Z. Elektrochem.*, 62, 660 (1958).
153) Y. M. Kolotîrkin, *Z. Elektrochem.*, 62, 664 (1958).
154) R. P. Frankenthal, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 580 (1969).
155) F. Flade, *Z. physik. Chem.*, 76, 513 (1911).
156) U. F. Franck, *Z. Naturforsch.*, 40, 378 (1949).
157) K. F. Bonhoeffer, *Z. Elektrochem.*, 47, 147 (1941); H. Beinert, K. F. Bonhoeffer, *ibid.*, 47, 536 (1941).
158) K. F. Bonhoeffer, K. J. Vetter, *Z. physik. Chem.*, 196, 127 (1950).
159) U. F. Frank, „Habilitationschrift", Göttingen, 1954.

Așa cum au constatat diferiți cercetători [160-164], această relație se aplică atît pentru fier cît și pentru alte metale, atît în medii acide, cît și în medii neutre sau alcaline în prezența ionilor CrO_4^{--}, MoO_4^{--} etc.

S-a ajuns astfel la concluzia că este plauzibil să se considere că potențialul Flade este de fapt potențialul unui electrod oxidic, adică al unui electrod de speța a doua, a cărui reacție la echilibru este de forma :

$$Me + nH_2O \rightleftharpoons MeO_n + 2H^+ + 2ne$$

din care se observă cu ușurință dependența de pH a potențialului. S-a constatat că la unele metale ca Ag, Hg, Sb, Bi, Au, Pd, Pt sau chiar Fe, în medii alcaline, potențialul Flade determinat experimental are valori apropiate de potențialul Flade calculat pe baza ecuației de echilibru. Pentru fier, în medii acide însă, s-a găsit o mare diferență între potențialul Flade determinat experimental pe cale potențiostatică și cel calculat după ecuația de echilibru, după cum urmează. Valoarea experimentală a potențialului Flade al Fe în acid sulfuric este de 0,58 V. Din datele termodinamice se constată că potențialele de echilibru corespunzătoare formării unor oxizi ai fierului au o valoare apropiată de zero, în raport cu electrodul de hidrogen, așa cum se observă și în tabelul IX.5.

Această nepotrivire a potențialului Flade pentru fier cu valorile potențialelor de formare a diferiților oxizi pasivanți a condus la discuții numeroase și contradictorii între cercetători. Astfel, Cartledge [162] pentru a pune de acord valoarea potențialului Flade cu cea a potențialului de formare a oxizilor, face presupunerea că pe fier se formează două straturi suprapuse de oxid. În partea exterioară se află Fe_2O_3, iar între acesta și metal se află un strat de oxid bidimensional de oxid feros anormal, care are o energie de formare anormală (73 kcal/mol). Această valoare a energiei de formare a oxidului anormal este apropiată de valoarea potențialului Flade. Göhr și Lange [165] au arătat că filmul pasiv pe fier constă din două straturi,

TABELUL IX.5

Potențialele de echilibru a formării unor oxizi ai fierului

Sistemul	Potențialul de echilibru, în volți
$Fe\|Fe(OH)_2$	$\varphi_e = -0,047$
$Fe\|(OH)_2\|Fe(OH)_3$	$\varphi_e = -0,272$
$Fe\|Fe_3O_4$	$\varphi_e = -0,085$
$Fe\|Fe_2O_3$	$\varphi_e = -0,051$
$Fe_3O_4\|Fe_2O_3$	$\varphi_e = +0,221$

și anume unul interior de Fe_3O_4 și altul exterior format din γFe_2O_3. Folosind acest model, Vetter [166] ajunge la concluzia că potențialul Flade este caracteristic următoarei reacții de echilibru :

$$2Fe_3O_4 + H_2O \rightleftharpoons 3Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e$$

---

160) K. G. Weil. K. F. Bonhoeffer, *Z. physik. Chem., N.F.*, 4, 175 (1955).
161) K. Heusler, K. G. Weil, K. F. Bonhoeffer, *Z. physik. Chem., N.F.*, 15, 149 (1958).
162) G. H. Cartledge, *Z. Elektrochem.*, 62, 684 (1958).
163) H. J. Rocha, G. Lennartz, *Arch. Eisenhuttenw.*, 26, 117 (1955).
164) Y. M. Kolotîrkin, *Z. Elektrochem.*, 62, 664 (1958).
165) H. Göhr, E. Lange, *Naturwiss.*, 43, 12 (1956).
166) K. J. Vetter, *Z. Elektrochem.*, 62, 642 (1958).

Uhlig [167] a arătat că atît discrepanța dintre datele experimentale și cele teoretice privitor la potențialul Flade, cît și dificultățile de explicare pe care le implică presupunerea că filmul de pasivitate constă dintr-un strat dublu de oxizi pot fi înlăturate dacă se consideră că filmul pasiv constă din oxigen chemosorbit pe suprafața metalică, așa cum este exprimat de echilibrul:

$$3H_2O + Fe_{\text{suprafață}} \rightleftharpoons O.O_{2\ \text{adsorbit}} + 6H^+ + 6e$$

Folosind datele termodinamice directe ale chemosorbției oxigenului gazos pe fier, el obține pentru echilibrul de mai sus valoarea $\Delta G = 75$kcal/mol, pentru care φ° corespunzător are valoarea de $+0{,}56$ V, care este foarte apropiată de valoarea potențialului Flade al fierului găsită experimental.

La concluzii asemănătoare a ajuns și Kolotîrkin [164] efectuînd măsurători de capacitate diferențială și rezistență electrică funcție de potențialul aplicat anodic electrozilor de oțel inoxidabil în acid sulfuric. Într-adevăr, analiza curbelor capacitate diferențială-potențial și rezistență electrică-potențial conduce pe Kolotîrkin la concluzia că oțelul se pasivează în acid sulfuric în două etape. În prima etapă, are loc dizolvarea metalului, proces caracterizat prin aceea că valoarea capacității diferențiale rămîne constantă pe un domeniu de potențial cuprins între $-0{,}5$ V și $+0{,}2$ V. În etapa a doua, suprafața metalică devine pasivă, cînd capacitatea diferențială ajunge doar la jumătatea valorii avute în etapa precedentă, iar rezistența ohmică este foarte mică și practic are aceeași valoare ca și în domeniul dizolvării active. Ca urmare a acestei comportări a oțelului inoxidabil, Kolotîrkin trage concluzia că pe suprafața aliajului nu se formează un strat de oxid, deoarece variația atît a capacității diferențiale cît și, mai ales, a rezistenței ohmice ar fi trebuit să fie mult mai mare. El arată în continuare că este vorba de o întîrziere cinetică a reacției anodice ca rezultat al adsorbției activate a oxigenului pe suprafața metalică.

4.4. *Pasivitatea metalelor și aliajelor tehnologice.* De importanță crucială pentru evitarea coroziunii în diferite instalații industriale este menținerea stării de pasivitate a suprafeței metalice ale acestora în contact cu diverse medii corozive. Deoarece în multe medii corozive unele metale nu se pasivează spontan, s-a practicat alierea lor cu metale pasivabile, obținîndu-se aliaje cu înalte proprietăți de pasivare. Astăzi există în acest domeniu o vastă literatură, dar aici nu vom putea decît să semnalăm cîteva exemple. Exemplul cel mai elocvent este acela al oțelurilor inoxidabile feritice și austenitice. Elementele de aliere care asigură o pasivare ușoară în diverse medii corozive a oțelurilor inoxidabile sînt cromul, nichelul, cuprul, titanul, platina. Fără îndoială, că dintre toate acestea, cromul are rolul esențial, așa cum a arătat Oliver încă din 1955 [168], cînd a stabilit că proprietățile de pasivare ale fierului în acid sulfuric cresc apreciabil atunci cînd acesta este aliat cu crom de la o concentrație a acestuia în aliaj mai mare de 9%.

Murgulescu și Radovici [169] au arătat că la oțelurile inoxidabile de înlocuire puterea de pasivare a acestora nu este scăzută sensibil prin

---

[167] H. H. Uhlig, *Z. Elektrochem.*, 62, 700 (1958).

[168] R. Oliver, Teză de doctorat, Leyden (1955).

[169] I. G. Murgulescu, O. Radovici, First International Congress on Metallic Corrosion, Butterworth, London, 1962, p. 120.

scăderea cantității de nichel din aliaj (de la 8 la 5 %) și creșterea corespunzătoare a manganului necesară pentru menținerea structurii austenitice a oțelului inoxidabil.

Nichelul este un important metal tehnologic cu bune proprietăți de pasivare pe care le transmite, de exemplu, oțelurilor inoxidabile cu crom și nichel și mai ales aliajelor de nichel. S-a constatat totuși că alierea nichelului cu aluminiu conduce la o îmbunătățire a proprietăților sale de pasivare [170]. În ceea ce privește aliajele de nichel de tip Hastelloy, datele potențiostatice ale lui Greene [171] efectuate în mediu de acid clorhidric au arătat o pasivare mai ușoară a aliajului Hastelloy F față de cea a aliajelor Hastelloy C și mai ales Hastelloy B care practic nu se pasivează anodic în acest mediu. Această comportare a aliajelor Hastelloy este în strînsă legătură cu compoziția lor. Deoarece aiajul Hastelloy B conține numai nichel și molibden, elemente cu slabe proprietăți de pasivare în HCl, materialul nu se pasivează. În contrast, aliajul Hastelloy F care conține numai nichel și crom, element pasivabil chiar în mediu de HCl, se pasivează în HCl.

Tomashov și colaboratorii [172] au determinat influența cromului și a tantalului ca elemente de aliere a titanului. Ei au demonstrat că în acid clorhidric soluție apoasă de 5 % la 100°C alierea cu crom produce o creștere a curentului critic de pasivare și a curentului în stare pasivă, iar alierea cu tantal produce o scădere a valorii acestor curenți.

Un rol important în ceea ce privește pasivarea anodică sau spontană a diferitelor metale și aliaje îl are, în afara elementelor de aliere, concentrația soluției corozive, precum și temperatura. Astfel, viteza de dizolvare a filmului de pasivitate a aliajului Hastelloy F crește de la 1 $\mu A \cdot cm^{-2}$ în H_2SO_4 1 N la 8—9 $\mu A \cdot cm^{-2}$ în H_2SO_4 10 N [173]. Efectul temperaturii este ilustrat de curbele de pasivare anodică a fierului în acid sulfuric 1N deaerat cu hidrogen, care arată că la temperaturi ce depășesc 50°C fierul nu se poate pasiva [174].

4.5. *Stabilitatea și distrugerea filmelor de pasivitate.* Atît din punct de vedere teoretic cît și practic filmele de pasivitate care sînt compacte și impenetrabile pot, în anumite condiții, să se deterioreze local. Această deteriorare poate fi de natură mecanică sau de natură chimică.

4.5.1. *Deteriorarea mecanică locală a filmelor de pasivitate.* A fost observată la numeroase sisteme metal-electrolit. Investigațiile efectuate de unii cercetători [175] au arătat că deteriorarea mecanică locală se datorește planelor emergente de alunecare ce apar în metalele tensionate mecanic în timpul deformării lor plastice. Prin acest tip de rupere, suprafața metalelor devine activ-pasivă, contribuind astfel la desfășurarea procesului de coroziune fisurantă sub tensiune mecanică.

4.5.2. *Deteriorarea chimică.* Este cunoscut de mult faptul că dacă unui sistem pasiv metal-electrolit i se adaugă anumiți ioni, denumiți agresivi, apare o deteriorare locală a filmului de pasivitate. Din acest punct de vedere sînt cunoscuți ionii Cl^-, Br^- și I^- ca producînd distrugeri

[170] W. B. Crow, J. R. Meyers, B. D. Marvin, *Corrosion*, 27 Nov. (1971).
[171] N. D. Greene, First Intern. Congress Met. Corr., London, 1962.
[172] N. D. Tomashov, G. P. Chernova, Y. S. Ruscol, G. A. Ayujan, *Electrochim. Acta*, 19, 159 (1974).
[173] O. L. Riggs, Jr., C. E. Locke, „Anodic Protection", editor N. E. Hannes, Plenum Press, N. Y., 1981 p. 178.
[174] T. C. Finley, I. R. Meyers, *Corrosion*, 26, 17 (1970).
[175] H. J. Engell, *Electrochim. Acta*, 22, 987 (1977).

locale (coroziune în pitting) ale filmelor de pasivitate pe numeroase metale și aliaje.

Cel mai bine investigat proces de coroziune locală produsă de ionii de clor este acela al activării locale a filmelor de pasivitate pe aliaje feroase. Pornind de la studiile efectuate pe fier, au fost puse în evidență următoarele cerințe în ceea ce privește activarea locală a filmelor de pasivitate prin ioni de clor : concentrația ionilor de clor trebuie să depășească o anumită valoare limită care depinde de compoziția mediului coroziv și de natura metalului; potențialul de electrod trebuie să fie situat deasupra unei valori scăzute limită, denumită potențial de pitting. Murgulescu și Radovici au determinat concentrațiile limită ale ionilor de clor pentru fier în mediu alcalin, pentru aluminiu în mediu alcalin (pH 11), precum și pentru titan [176], iar Uhlig și colaboratorii au elaborat ecuații pentru calculul concentrației limită a Cl^- funcție de compoziția electrolitului [177].

Dependența de potențial a coroziunii în pitting nu poate fi descrisă de o singură limită, deoarece procesul include cel puțin trei etape: nucleerea pittingului prin distrugerea locală a pasivității; creșterea excavației de pitting prin dizolvare anodică; repasivarea suprafeței metalice active. De importanță primordială este însă distrugerea locală a filmului de pasivitate, pentru că acesta este actul inițial de la care se declanșează coroziunea locală.

Totuși reacțiile care conduc la distrugerea locală a filmelor de pasivitate sînt puțin cunoscute și sînt tratate calitativ. Unii autori presupun că ionii de clor se adsorb, iar alții că se adsorb pe suprafețele pasivate, acesta fiind stadiul inițial al creșterii vitezei de dizolvare. Heusler și Fischer [178], folosind tehnica electrodului disc-inel rotativ, au măsurat creșterea vitezei de dizolvare a filmelor de pasivitate pe fier. Pe baza investigațiilor efectuate ei au tras concluzia că ionii de clor se adsorb neuniform pe suprafața electrodului formînd insule de adsorbție pe suprafața pasivată. Pornind de la fluctuațiile de curent observate în timpul măsurătorilor, ei au tras concluzia că insulele de adsorbție a ionilor de clor fluctuează statistic pe suprafață prin procese de adsorbție-desorbție. În timpul existenței lor, insulele interacționează puternic cu filmul de oxid producînd dizolvarea sa.

Weil și Menzel [179] au tras concluzia că ionii de clor reacționează specific cu liniile de dislocație care pleacă de la suprafața filmului de oxid.

Efectuînd studii potențiostatice pe aliaje binare Fe-Cr, Radovici și Ibrahim [180] au arătat că atacul local al ionilor de clor are la bază un mecanism bazat pe reacțiile de penetrație anionică caracteristice substanțelor anorganice complexe de tip polimeric.

În acord cu teoria reacțiilor de penerație anionică, filmele de pasivitate de tip polinuclear care sînt complecși în care atomii metalici sînt legați prin punți OH sau O în adevărate lanțuri polimerice, pot interacționa cu diferiți anioni astfel încît grupările H_2O sau OH de la capetele lanțului polimeric sînt înlocuit cu aceștia. Relativa abilitate a anionilor de a de-

[176] I. G. Murgulescu, O. Radovici, 17th Meeting of CITCE, p. 36, Tokyo (1966).

[177] H. H. Uhlig, J. R. Gilman, *Z. phys. Chem.*, 226, 127 (1964); S. Matsuda, H. H. Uhlig, *J. Electrochem. Soc.*, 119, 156 (1964); H. Böhm, H. H. Uhlig, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 371 (1969).

[178] K. E. Heusler, L. Fischer, *Werkstoffe Korros.*, 27, 551 (1976).

[179] K. G. Weil, D. Menzel, *Z. Elektrochem.*, 63, 609 (1959).

[180] O. Radovici, Ahmed G. G. A. Ibrahim, lucrare nepublicată, vezi și A.G.G.A. Ibrahim, Teză de doctorat IPB (1981).

plasa grupe de coordinare în asemenea reacții este o măsură a tendinței lor de coordinare. Deoarece tendința de coordinare pentru diverși anioni este $OH^-(H_2O) > SO_4^{--} > S^{--} > Cl^-$, va fi de așteptat o slabă penetrație anionică cu liganzi slabi coordinabili ca și Cl^- în filmele de oxid hidratat de crom, ce se formează pe aliajele binare Fe-Cr. În felul acesta s-a putut explica lipsa atacului în pitting la oțelul binar Fe-Cr în prezența ionilor de clor.

Acest mod de interpretare a dizolvării locale a filmelor de pasivitate este în acord cu cel propus de Kolotîrkin, Popov și Alekseev [181].

4.6. *Îngroșarea filmelor anodice.* Îngroșarea filmelor anodice are loc fie prin transportul electrolitic al ionilor prin film, fie prin precipitarea din soluție. Cinetica îngroșării filmelor anodice prin transportul ionilor prin film a făcut obiectul unor numeroase cercetări. Bazele semicantitative ale procesului au fost puse de către Güntherschulze și Betz [182], care au arătat că densitatea de curent ionic I_+ necesar pentru creșterea filmului depinde exponențial de intensitatea cîmpului electric E:

$$I_+ = A \exp(BE)$$

Deci, caracteristica filmelor compacte și subțiri este aceea că prin polarizarea anodică se produce în film o intensitate a cîmpului electric egală cu 10^6 V, ceea ce permite trecerea curentului ionic prin film și deci creșterea și îngroșarea sa. În felul acesta filmele ionic conductoare pot atinge grosimi de mii de angstromi, spre deosebire de filmele electronice conductoare care rămîn filme ultrasubțiri, cu grosimi de sute de angstromi.

Prima fundamentare teoretică asupra procesului de îngroșare a filmelor anodice sub influența cîmpului electrostatic a fost dată de Werwey [183]. Mai tîrziu, Cabrera și Mott [184] au pus în evidență, pentru prima oară, rolul procesului de interfață, arătînd că prima barieră de energie pe care trebuie să o escaladeze ionii pentru a intra în film este mai mare decît barierele următoare întîlnite la deplasarea (cu ajutorul defectelor) ionilor prin film. O descriere a teoriilor privitoare la îngroșarea filmelor anodice este dată de Vermileya [185].

Metalele care formează filme anodice ionic conductoare și în special aluminiul prezintă o serie întreagă de particularități ce nu pot fi întîlnite la metalele ce formează filme pasive electronic conductoare. Astfel, aluminiul, prin electroliză în diverși electroliți și într-o gamă largă a curenților de electroliză, prezintă filme de structuri diverse: a) filme naturale de oxid, de grosime 20—50 Å; b) filme barieră ce se formează în electroliți slabi (borați, fosfați), de grosime 14 Å/V și care pot crește pînă la grosimi de 1μ, corespunzînd unei tensiuni de 700 V, cînd apare și scintilarea urmată de străpungere. Ele au aplicabilitate în elaborarea unor dispozitive electrice; c) straturi duplex constituite din filme barieră peste care se suprapune un strat poros. Acestea se formează în soluții de electroliți de tărie

[181] Ya. M. Kolotirkin, Yu. A. Popov, Yu. V. Alexeev, „The Theory of the Development of Pitting Corrosion", in „Advances in Physical Chemistry", editor Ya. M. Kolotirkin, MIR Publishers, Moscow, 1982.

[182] A. Güntherschulze, H. Betz, „Die Elektrolyt Kondensatoren", Verlag, M. Kraus, Berlin, 1937.

[183] E. J. W. Werwey, *Physica*, 2, 1059 (1935).

[184] N. Cabrera, N. F. Mott, *Rept. Progr. in Physics*, 12, 163 (1948—49).

[185] D. A. Vermileya, „Anodic Films", in „Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering". vol. 3, editor P. Delahay, Interscience, 1963, p. 211—286.

medie, care au o acțiune de dizolvare asupra oxidului (acid sulfuric și acid fosforic). În anumite cazuri, se produc straturi cu o concentrație mai mică a porilor, denumite de tip semibarieră și care au o structură compactă, dură și care se autocolorează. Ele se formează în acid oxalic, acid cromic și într-o serie întreagă de electroliți compuși din unul sau mai mulți acizi dibazici aromatici sau alifatici sulfonați. Acest tip de strat constituie clasa importantă a straturilor de conversii care prezintă o deosebită importanță pentru finisarea și protecția anticorozivă a diferitelor piese sau dispozitive din construcția de mașini.

Atît filmele barieră cît și straturile duplex prezintă o serie de proprietăți unice, cum sînt electroluminescență, fotoluminescență, fotoconducție, efect fotovoltaic, autocolorare, care le fac deosebit de interesante din punct de vedere teoretic și practic. O descriere a acestor proprietăți a fost competent făcută de către Tajima [186].

[186] S. Tajima, *Electrochim. Acta*, 22, 995 (1977).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY

Capitolul X

SINTEZA ELECTROORGANICĂ

1. GENERALITĂȚI

Dezvoltarea căilor electrochimice de producere a compușilor organici a început să cîștige în ultimul timp un interes considerabil. Pentru a explica acest interes este convenabil a compara reacțiile electrochimice cu reducerile sau oxidările omogene sau heterogene făcute cu ajutorul hidrogenului și respectiv al aerului sau oxigenului.

Dacă ne vom referi la o scară a energiilor libere sau a potențialelor de electrod, este evident că asemenea procese spontane sînt posibile numai într-un domeniu de potențial limitat de reducerea oxigenului și oxidarea hidrogenului, așa cum se se poate observa în figura X.1. Energia corespun-

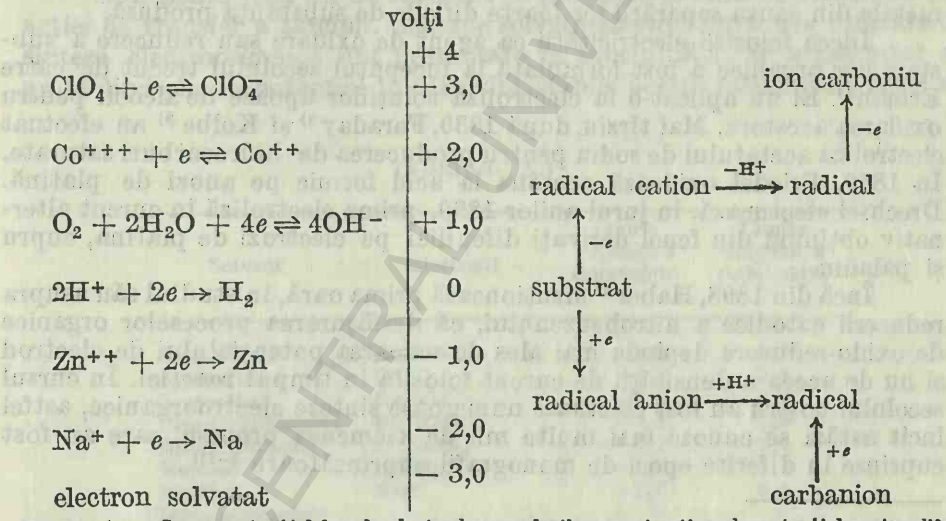


Fig. X. 1. — Scara potențialelor de electrod cu valorile aproximative de potențial pentru diferite reacții de transfer de sarcină organice și anorganice.

zătoare acestui domeniu de potențial (cuprins între 0 și 1,3 V) este de 0,5 eV sau 11 kcal/mol. Din figură se poate observa că, spre deosebire de cazul oxidării sau reducerii pe cale chimică, pe electrozi pot fi efectuate reacții electrochimice într-un domeniu de potențial cuprins între 3,5 și —2,5 V, chiar în soluții apoase, dacă se selecționează electroliți și electrozi corespunzători. Astfel, energia disponibilă pentru un proces de electrod este de aproximativ 3 eV sau 66 kcal/mol. În consecință, prin polarizarea electrozilor se poate introduce o energie convenabilă în moleculă la temperaturi scăzute, iar ordinul de mărime al acestei energii este acela necesar pentru ruperea legăturilor chimice.

Din punct de vedere al energiei care trebuie să fie introdusă într-o moleculă, nu este surprinzător faptul că multe substanțe cu energie înaltă, ce se folosesc ca oxidanți sau reducători în diferite sinteze, sînt preparate pe cale electrochimică (Na, MnO_2, Cl_2 etc.). Este deci evident că evitarea acestor intermediari în procesele de oxid-reducere ar fi foarte avantajoasă.

Intermediarii formați în procesele electrodice sînt indicați în figura X.1, din care se poate observa potențialul aproximativ la care se pot forma diferite specii ca : ioni radicali, radicali, carbanioni și ioni carboniu. Astfel devine clar că este posibil ca numai prin controlul potențialului electrozilor să se facă o selecție a reacției de electrod și deci a modului de desfășurare a diferitelor reacții.

Se poate afirma că procesele electroorganice sînt foarte atractive prin avantajele practice pe care le oferă. Astfel, ele sînt deosebit de utile pentru producerea de produși care nu pot fi realizați ușor pe alte căi, ca de exemplu produșii reacțiilor de fluorurare a hidrocarburilor sau ai reacțiilor de cuplare anodică sau catodică. Un al doilea avantaj îl constituie controlul precis al condițiilor reacției (potențialul de electrod, temperatura, timpul de reacție, materialul electrozilor, compoziția electroliților etc.). În sfîrșit, menționăm posibilitatea de obținere relativ ușoară a produșilor de înaltă puritate, ca de exemplu obținerea de produși de reducere foarte puri, lucru ce nu poate fi obținut pe calea obișnuită de reducere cu metale din cauza separării lor foarte dificile de substanța produsă.

Ideea folosirii electricității ca agent de oxidare sau reducere a substanțelor organice a fost formulată la începutul secolului trecut de către Erman[1]. Ei au aplicat-o la electroliza soluțiilor apoase de alcooli pentru oxidarea acestora. Mai tîrziu, după 1830, Faraday[2] și Kolbe[3] au efectuat electroliza acetatului de sodiu pentru producerea de hidrocarburi saturate. În 1859, Friedel oxidează acetona la acid formic pe anozi de platină. Drechsel efectuează, în jurul anilor 1890, prima electroliză în curent alternativ obținînd din fenol derivați difenilici pe electrozi de platină, cupru și paladiu.

Încă din 1898, Haber[4] menționează prima oară, în studiul său asupra reducerii catodice a nitrobenzenului, că desfășurarea proceselor organice de oxido-reducere depinde mai ales de valoarea potențialului de electrod și nu de aceea a densității de curent folosită în timpul reacției. În cursul secolului nostru au fost efectuate numeroase sinteze electroorganice, astfel încît astăzi se cunosc mai multe mii de asemenea procese, care au fost cuprinse în diferite epoci de monografii cuprinzătoare [5–11].

---

[1] Erman, *Gilbert's Ann.*, 8, 206 (1801).

[2] M. Faraday, „Experimental Research in Electricity", vol. 1 B, Quaritch, London, 1839.

[3] H. Kolbe, *Ann.*, 69, 257 (1849).

[4] F. Haber, *Z. Elektrochem.*, 4, 506 (1898).

[5] C. I. Brockmann, „Electroorganic Chemistry", Willey, N. Y., 1926.

[6] F. Fichter, „Die Chemische Reaktion", Band VI, „Organische Elektrochemie", Th. Steinkopff, editor K. F. Bonhoeffer, Leipzig, 1942.

[7] M. J. Allen, „Organic Electrode Processes", Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1958.

[8] A. J. Frey, „Syntetic Organic Electrochemistry", Harper and Row, N. Y., 1972.

[9] A. P. Tomilov et al., „Electrochemistry of Organic Compounds", Halshad Press, N. Y., 1972 .

[10] M. M. Baizer, „Organic Electrochemistry,", Dekker, N. Y., 1973.

[11] „Technique of Electroorganic Synthesis", editor N. L. Weinberg, Willey, Interscience, N. Y., 1974.

Sinteza electroorganică depinde de numeroși factori, dintre care vom descrie în cele ce urmează pe cei mai importanți.

2.1. *Substratul.* Pentru a fi siguri că o reacție electroorganică decurge bine, trebuie să se cunoască dacă substratul (substanța organică) este redus sau oxidat în sistemul solvent-electrolit (SSE) ales, în domeniul de potențial în care SSE este inert. Pentru aceasta, se determină prin polarografie potențialul de semiundă sau prin voltametrie ciclică potențialul de vîrf al substratului organic. Dacă limita de stabilitate a SSE este mai mare decît $\varphi_{1/2}$ sau φ_v, atunci, putem fi siguri că o electroliză la potențial constant va da produși rezultați din reacția substratului la electrozi.

2.2. *Sistemul solvent-electrolit suport (SSE).* Dintre toți factorii și alături de natura materialului electrodului, SSE joacă un rol decisiv în desfășurarea reacțiilor electroorganice. El este mediu de reacție și deci trebuie să fie un solvent pentru compușii organici. Apoi, el trebuie să fie bun conducător de electricitate, cu alte cuvinte, solventul trebuie să aibă o constantă dielectrică mare, iar electrolitul să fie în concentrație mare (cel puțin 0,1 M).

SSE poate juca rol de reactant în procesele chimice ce urmează reacției de transfer a sarcinii. Sisteme solvent-electrolit mai des utilizate în sinteza electroorganică sînt prezentate în tabelul X.1. În acest tabel se arată limitele de potențial în care sînt stabile aceste medii. Din tabel se

TABELUL X.1

Solvent	Electrolit	Limita catodică a stabilității, V	Limita anodică a stabilității, V
Acid acetic	NaOAc	−1,0	2,0
Acetonitril	$LiClO_4$	−3,2	2,6
Acetonitril	$NaClO_4$	−1,6	2,6
Dimetilformamidă	Et_4NClO_4	−2,8	1,9
Dimetilsulfoxid	Et_4NClO_4	−2,3	2,1
Metanol	$LiClO_4$	−1,0	1,3
Metanol	KOH	−1,0	0,6
Hexametilfosforamidă	$LiClO_4$	−3,3	1,0
Nitrometan	$LiClO_4$	−2,4	3,0
Piridină	Et_4NClO_4	−2,2	3,3
Tetrahidrofuran	$LiClO_4$	−3,2	1,6

observă că limitele de stabilitate anodice sau catodice ale unui SSE depind de natura electrolitului și de oxidarea solventului.

2.3. *Natura materialului electrozilor.* În sistemele electrolitice organo-apoase, domeniul de potențial accesibil depinde de reacția de oxidare sau de reducere a apei. De aceea, pentru reacții catodice se vor folosi metale cu supratensiune de hidrogen mare (Pb, Hg, Zn etc.), iar pentru procese anodice, metale cu caracter inert pronunțat (metale nobile, carbon, car-

buri). Ordinea rezistenței la dizolvarea anodică fiind

$$Ni<Pb<Ag<Pd<Pt<Au.$$

Ținînd seama de activitatea catalitică a diferitelor metale este clar că natura electrodului joacă un rol esențial în modul de desfășurare a reacțiilor electroorganice. De aceea, în electrosinteza organică se folosesc pe scară largă metalele catalitice din grupa platinei, aurul, argintul, cuprul, pirografitul, carbonul sticlos, electrozii oxidici etc.

2.4. *Potențialul de electrod.* Figura X.1 arată sugestiv rolul primordial al potențiaiului de electrod în desfășurarea reacțiilor electroorganice, prin aceea că fiecărei reacții de oxidare sau reducere îi corespunde o anumită valoare a potențialului de electrod. De aici se evidențiază și importanța efectuării sintezei electroorganice cu ajutorul circuitelor de electroliză la potențial controlat.

3. CELULE ȘI METODE DE LUCRU

Sinteza electroorganică necesită celule de electroliză de formă și construcție variată, de la simple baloane fără separarea spațiilor anodice și catodice, pînă la celule complexe cu diafragme sau cu electrozi în pat fluidizat. O descriere amănunțită a tipurilor de celule folosite în electrosinteza organică este dată în monografiile lui Weinberg [11] și Baizer [10].

Metodele obișnuite pentru sinteze electroorganice sînt electroliza la curent controlat și mai ales electroliza la potențial controlat. Pentru studiul mecansmului reacțiilor electroorganice se folosesc polarografia, voltametria ciclică, metoda electrodului inel și disc rotativ împreună cu alte metode de analiză fizicochimică (cromatografia, RMN, metode spectrografice diverse).

4. REACȚIILE ELECTROORGANICE

O examinare sumară a datelor bibliografice de specialitate arată că prin sinteză electrochimică au fost produse aproape zece mii de substanțe organice, multe dintre ele de mare importanță practică.

În cele ce urmează vor fi prezentate doar cîteva sinteze electroorganice care ni s-au părut interesante fie din punctul de vedere al mecanismului de reacție, fie din punctul de vedere al importanței practice.

4.1. *Oxidarea anodică a combustibililor organici.* Datorită marelui interes pentru pilele cu combustibil, surse neconvenționale de energie, în deceniile 7 și 8 au fost efectuate studii extensive asupra oxidării unei largi varietăți de substanțe organice, printre care menționăm hidrocarburile, alcoolii, aldehidele, acizii etc.

Caracteristica acestor reacții de oxidare este aceea că ele se desfășoară cu viteză redusă, necesitînd — din acest motiv — electrozi cu activitate catalitică.

Se poate afirma că lucrările foarte numeroase din această categorie au debutat cu studiul lui Pavela [12], care a urmărit oxidarea anodică a di-

[12] T. O. Pavela, *Ann. Acad. Sci. Fennicae* A II, 59, 7 (1954).

verşilor compuşi organici pe electrozi catalitici de platină, arătînd că dintre aceştia alcoolii primari se oxidează cu viteza cea mai mare. Pentru alcooli, studiile cele mai intense au fost efectuate asupra oxidării alcoolului metilic atît în mediu acid cît şi în mediu alcalin [13–16]. În aceste studii s-a arătat că activitatea catalitică a metalelor creşte în ordinea Au <Ir<Rh<Pd<Pt, iar unii ioni în soluţie, ca de exemplu, MoO_4^-, produc o încetinire a reacţiei de oxidare. De asemenea, s-a arătat că pe platină oxidarea în mediu acid are loc pînă la bioxid de carbon, iar în mediu alcalin numai pînă la formiat care în acest mediu este inactiv. Mecanismul reacţiei de oxidare a metanolului implică stadii de adsorbţie disociativă şi de transfer de sarcină, aşa cum se poate observa din secvenţa reacţiilor de mai jos :

$$CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH_{ads} \qquad (X.4,1)$$

$$OH^- \rightleftharpoons OH^-_{ads} \qquad (X.4,2)$$

$$CH_3OH_{ads} \rightarrow CH_3O_{ads} + H^+ + e \qquad (X.4,3)$$

$$CH_3O_{ads} \rightarrow CH_2O_{ads} + H^+ + e \qquad (X.4,4)$$

$$CH_2O_{ads} + OH^-_{ads} \rightarrow CH_2(OH)O^-_{ads} \qquad (X.4,5)$$

$$CH_2(OH)O^-_{ads} \rightarrow CH_2(OH)O_{ads} + e \qquad (X.4,6)$$

$$CH_2(OH)O_{ads} \rightarrow HCOOH + H^+ + e$$

$$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O \qquad (X.4,7)$$

$$HCOOH \rightleftharpoons HCOOH_{ads} \qquad (X.4,8)$$

$$HCOOH_{ads} \rightarrow HCOO^{\cdot}_{ads} + H_{ads} \qquad (X.4,9)$$

$$H_{ads} \rightarrow H^+ + e \qquad (X.4,10)$$

$$HCOO^{\cdot}_{ads} \rightarrow CO_2 + H^+ + e \qquad (X.4,11)$$

Dintre hidrocarburile saturate au fost studiate mai ales propanul şi componentul principal al motorinei n-decanul. Cu acesta din urmă s-au obţinut rezultate încurajatoare în pile cu combustibil folosind electrolit acid fosforic la temperaturi de 150°C [17]. Mecanismul reacţiei de oxidare anodică a n-decanului a fost studiat de Radovici şi colaboratorii [18], care au

---

[13] J. E. Wynn, *Proc. Ann. Power Sources Conf.*, **14**, 52 (1960).

[14] S. Bagotzky, Yu. B. Vasilyev, *Electrochim. Acta*, **9**, 869 (1964).

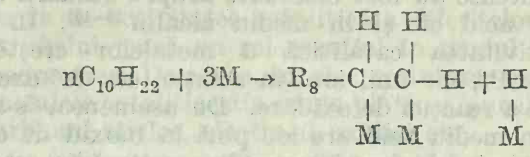
[15] M. W. Breiter, *Electrochim. Acta*, **8**, 973 (1963).

[16] O. Radovici, N. Totir, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1199 (1967).

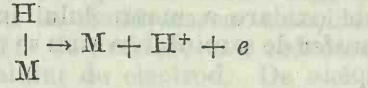
[17] W. R. Eppesby, *Proc. Ann. Power Sources Conf.*, **19**, 46 (1965).

[18] O. Radovici, B. Popescu, L. Dima, *Rev. Roumaine Chim.*, **27**, 115 (1982).

arătat că asemănător altor hidrocarburi, n-decanul se oxidează printr-un mecanism de adsorbție disociativă de tipul. :

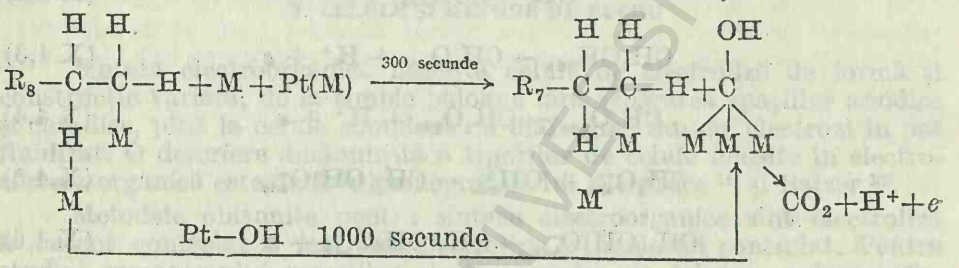


(X.4,12)



(X.4,13)

Această adsorbție disociativă este stadiul determinant de viteză al procesului de oxidare. În continuare, aceste specii adsorbite pot să reacționeze conducînd la formarea CO_2, ca produs final de reacție :



(X.4,14)

4.2. *Reacții de conversie electrochimică.* Sînt reacțiile prin care o grupare funcțională este oxidată sau redusă la o altă grupare funcțională. Cea mai reprezentativă reacție din această grupă este conversia prin reducere a nitroderivaților la aminele corespunzătoare. Pentru nitrobenzen, această reacție de reducere este un proces electrochimic foarte complex, care are loc cu participarea a 6 electroni. Procesul global are loc în mai multe trepte intermediare și cu formare de produși diferiți pe electrozi de natură diferită. Astfel, pe electrozi de zinc sau de mercur, procesul se desfășoară cu obținerea finală de anilină, iar pe electrozi de platină sau nichel se obțin ca produși finali un amestec de substanțe (azo și hidrazoderivați).

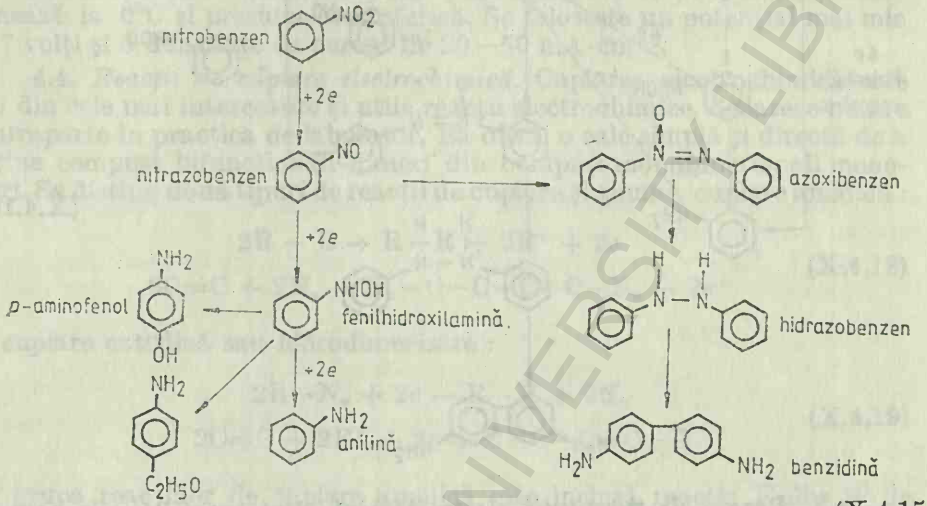
Deci la reducerea nitroderivaților nu se obține un sistem net oxido-reducător, ci o complexitate formată dintr-o serie de sisteme redox. Obținerea și acumularea unui produs intermediar anumit depind de raportul vitezelor reacțiilor lui de formare și de transformare ulterioară, care la rîndul lor depind de potențialul electrodului.

În cazul nitroderivaților, primul care a arătat rolul potențialului asupra vitezei și naturii proceselor electrodice a fost Haber[19], care încă din 1898 a sugerat că reducerea acestei substanțe ar trebui să fie efectuată mai degrabă la potențial constant decît la curent constant, pentru a se putea exercita un control mai riguros asupra produșilor de reacție.

Variația în produși determinată de schimbarea metalelor folosite ca electrozi inerți în reducerea nitrobenzenului, a fost interpretată ca da-

[19] F. Haber, *Z. Elektrochem.*, *4*, 506 (1898).

torîndu-se, în mare măsură, variației în potențial. Printr-un control manual al potențialului la electrozii de platină platinată folosiți pentru reducerea nitrobenzenului în soluții acide, neutre și alcaline, Haber a arătat că produșii de electroliză pot fi și ei schimbați. Astfel, la potențiale nu prea negative se poate obține fenilhidroxilamina, iar la potențiale negative mari se obține anilina. Pentru toate stadiile intermediare Haber a sugerat, pentru cazul electrodului de platină platinată, următorul mecanism de reacție :



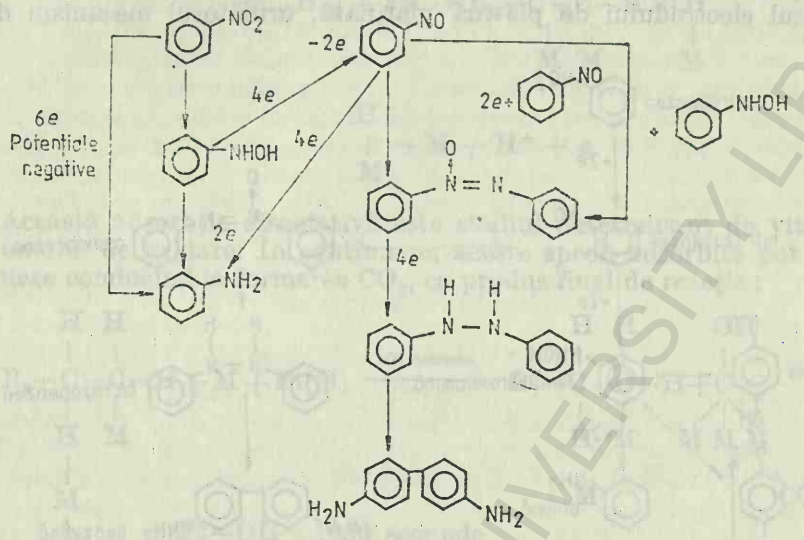
(X.4,15)

Schema propusă de Haber este și astăzi în vigoare, cu toate că au fost întreprinse numeroase studii asupra electrolizei la potențial controlat a nitroderivaților, mai ales pe cale polarografică.

În ultimii ani, metoda de cercetare s-a îmbunătățit foarte mult prin folosirea diferitelor variante ale metodei potențiostatice în studiul cineticii reacțiilor de electrod. Fleischmann, Petrov și Wynne Jones [20], folosind aceste metode, au studiat cinetica reacțiilor de reducere, în mediu de H_2SO_4 pe electrozi de Hg, a nitrobenzenului. Rezultatele obținute arată unele modificări de la mecanismul propus inițial de Haber. Astfel azoxibenzenul și azobenzenul se transformă cantitativ în benzidină. Nitrozobenzenul se reduce la fenilhidroxilamină, care se cuplează cu excesul de nitrozobenzen pentru a forma azoxibenzen, produsul principal la potențiale negative mici. La potențiale negative intermediare se formează benzidină, iar la potențiale foarte negative se formează anilină. Nitrozobenzenul ocupă întotdeauna o poziție cheie în mecanismul reducerii nitrobenzenului. S-a spus că el este primul produs de reacție, dar deoarece reducerea sa este ușoară, el nu se acumulează și este redus mai departe la fenilhidroxilamină. Curbele potențiostatice arată însă că pe un domeniu apreciabil de potențial reducerea nitrozobenzenului este mai înceată decît aceea a nitrobenzenului, astfel că nitrozobenzenul și derivații săi azoxibenzenul și benzidina pot să se acumuleze.

[20] M. Fleischmann, I. N. Petrov, W. F. K. Wynne Jones, Proc. First Australian Conf. on Electrochemistry, Pergamon Press, Oxford (1965).

În aceste condiții, nitrozobenzenul dă totuși numai fenilhidroxilamină, astfel că nitrobenzenul nu poate fi un intermediar direct în reducerea benzenului. Complicații produși de reacție par a se forma din nitrozobenzen care, la rîndul său, se formează prin reoxidarea fenilhidroxilaminei. Schema generală a acestor reacții este arătată mai jos :



(X.4,16)

4.3. *Reacții de substituție electrochimică.* Sînt reacțiile prin care o grupare electrofilă E este înlocuită cu o grupare nucleofilă N_u. Dintre aceste reacții remarcăm substituția nucleofilă cu radical cationic generat anodic :

$$RH \xrightarrow{-e} RH^+ \xrightarrow{N_u} RHN_u^{\cdot} \xrightarrow{-e/-H^+} R-N_u \qquad (X.4,17)$$

În această grupă de reacții intră fluorurarea hidrocarburilor și a altor compuși organici, operație ce conduce la obținerea compușilor organici perfluoruraţi. Reacția are loc în mediu de HF/LiF(NaF, KF) cu un randament de 20—30 %. Pentru reacție poate fi folosită orice substanță organică. Produșii de reacție sînt fluorocarburile de tipul $CF_3(CF_2)_nCF_3$, acizi perfluorocarboxilici etc.

Procedeul electrochimic modern de producere industrială a fluorocarburilor nu a fost cunoscut înaintea celui de-al doilea război mondial, cu toate că el a fost descoperit înainte de 1941. Necesitatea de a folosi fluorocarburile în industria nucleară a făcut ca publicarea datelor cu privire la acest procedeu să nu fie posibilă.

Materia de bază folosită în acest procedeu este HF și un compus cu carbon, care nu trebuie să fie neapărat organic. HF este menținut în stare lichidă și făcut conductibil fie prin prezența compusului organic, fie prin introducerea unei a treia substanțe.

Produșii de reacție sînt hidrogenul și compuși de carbon care conțin fluor. Produșii gazoși conțin hidrogen în principal, HF care poate fi condensat prin răcire și fluorocarburi volatile (CF_4, C_2F_6, CF_3OF), care pot fi îndepărtate prin stripare sau scrubare. Produșii lichizi sînt mai denși decît electrolitul și sînt insolubili în el. Ei se îndepărtează pe la fundul celulei.

Pe lîngă fluorocarburi, produși ca acidul perfluorooctanoic sau perfluorooctilsulfonic au o importanță deosebită în industria calculatoarelor electronice.

Celula de electroliză nu are diafragmă de separare. Anozii sînt din nichel, iar catozii din nichel-fier sau cupru. Corpul celulei este din fier. Distanța dintre electrozi este determinată de proiecția mecanică și mărimea plăcilor. De obicei este o mică fracțiune de centimetru.

Producția industrială consumă pînă la 10 000 A pe unitate și funcționează la 0°C și presiune atmosferică. Se folosește un potențial mai mic de 7 volți și o densitate de curent de 20—50 $mA \cdot cm^{-2}$.

4.4. *Reacții de cuplare electrochimică.* Cuplarea electrochimică este una din cele mai interesante și utile reacții electrochimice, deoarece nu are contraparte în practica de laborator. Ea oferă o cale simplă și directă de a obține compuși bifuncționali dimeri din compuși monofuncționali monomeri. Se disting două tipuri de reacții de cuplare și anume, cuplare anodică :

$$\begin{aligned} 2R - E &\rightarrow R-R + 2E^+ + 2e \\ 2C=C + 2N_u &\rightarrow N_u-C-C-C-C-N_u + 2e \end{aligned} \qquad \text{(X.4,18)}$$

și cuplare catodică sau hidrodimerizare :

$$\begin{aligned} 2R-N_u + 2e &\rightarrow R-R + 2N_u \\ 2C=C + 2E^+ + 2e &\rightarrow E-C-C-C-E \end{aligned} \qquad \text{(X.4,19)}$$

În grupa reacțiilor de cuplare anodică este inclusă, reacția Kolbe [21] de descărcare a anionilor carboxilici și reacția Brown-Walker [22] de descărcare a anionilor monoesterilor acizilor dicarboxilici. Prin aceste reacții este posibil să se obțină particule înalt reactive, ca de exemplu radicali sau ion-radicali în concentrație mare la suprafața electrozilor și la temperatura mediului ambiant. Concentrația mare a particulelor reactive face posibilă sinteza de produși prin interacția radicalilor sau ion-radicalilor (dimerizare) sau cu alte substanțe prezente în soluții. Asemenea reacții au loc mult mai ușor pe cale electrochimică decît prin orice altă cale.

4.4.1. *Reacția Kolbe.* Cu toate că Faraday, în 1834, a arătat primul formarea de hidrocarburi prin electroliza unei soluții apoase a unui acetat, i se recunoaște lui Kolbe meritul de a fi recunoscut, 15 ani mai tîrziu, caracterul stoechiometric al reacției pe care el a reprezentat-o simplu ca oxidarea grupei carboxil prin oxigen pentru a da bioxid de carbon și o hidrocarbură saturată :

$$2CH_3COOH + O \rightarrow C_2H_6 + H_2O + 2CO_2 \qquad \text{(X.4,20)}$$

Acest produs se numește produs Kolbe, iar reacția se numește reacția Kolbe. Reacția are loc numai la anozi de platină, iridiu și rareori la anozi de grafit. Reacția anodică dă produși Kolbe cu toți acizii carboxilici substituiți sau nesubstituiți în medii apoase sau organice, cu cîteva excepții. În soluții apoase reacția este puternic inhibată de către anumiți cationi (Fe^{++}, Ag^+, Pb^{++}, Cu^{++}, Co^{++}) sau anioni (fosfați, nitrați, perclorați etc.),

---

[21] H. Kolbe, *Ann. Chim.*, 69, 279 (1849).

[22] A. Brown, J. Walker, *Ann. Chim.*, 261, 115 (1891).

cînd în locul produsului Kolbe predomină formarea de alcool și degajarea de CO_2 :

$$2RCO_2H + O \rightarrow 2ROH + CO_2 + H_2O \qquad (X.4,21)$$

Mecanismul reacției. Postulatul original al lui Kolbe prin care are loc oxidarea directă a grupării carboxil prin oxigen a fost amplificat de Brown, care a sugerat formarea unui radical intermediar. Acest mecanism, care se denumește reacția descărcării ionice, este cel mai utilizat. Pentru ionii de acetat, mecanismul poate fi reprezentat astfel :

$$2CH_3COO^- \xrightarrow{-2e} 2[CH_3COO]_{ads} \rightarrow C_2H_6 + 2CO_2 \qquad (X.4,22)$$

$$\downarrow{\scriptstyle H_2O-e}$$

$$CH_3OH + CO_2 + H^+ \text{ (Reacția Hofer Moest)}$$

Menționăm că mecanismul a fost verificat de Fleischmann prin metoda impulsurilor potențiostatice.

4.4.2. *Reacția Brown—Walker.* Această reacție are un mecanism similar reacției Kolbe :

$$ROOC(CH_2)_nCOO^- - e \rightarrow ROOC(CH_2)_nCOO^{\bullet} \rightarrow CO_2 + ROOC(CH_2)_n^{\bullet}$$

$$2ROOC(CH_2)_n^{\bullet} \rightarrow ROOC(CH_2)_{2n}COOR \qquad (X.4,23)$$

Reacția Brown—Walker stă la baza sintezei industriale de acid sebacic prin electroliza soluțiilor în metanol a monometilesterului acidului adipic[23] și la sinteza acidului suberic [24]. Această reacție permite obținerea de acizi dicarboxilici cu un număr dublu de grupări metilenice pornind de la acizi carboxilici cu molecule mici.

Posibilitățile de sinteză au crescut spectaculos odată cu descoperirea, de către Lindsey și Peterson [25,26], a reacției de adiție a radicalilor formați în reacția Kolbe și reacția Brown—Walker, la butadienă. S-a arătat că această reacție are loc cu diene care sînt încorporate în molecula produsului final, astfel că dubla legătură este întotdeauna inclusă în acest produs [27] :

$$RCOO^- - e \rightarrow RCOO^{\bullet} \rightarrow CO_2 + R^{\bullet} \qquad (X.4,24)$$

$$R^{\bullet} + CH_2 = CH-CH=CH_2 \rightarrow R-CH_2-CH=CH-CH_2-R \qquad (X.4,25)$$

$$R^{\bullet} + RCH_2-CH=CH-CH_2^{\bullet} \rightarrow R-CH_2-CH=CH-CH_2-R \qquad (X.4,26)$$

$$2R-CH_2-CH=CH-CH_2^{\bullet} \rightarrow$$

$$\rightarrow R-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-R \qquad (X.4,27)$$

Pe baza acestor reacții au fost elaborate metode de sinteză a acizilor dicarboxilici nesaturați [28].

---

[23] G. N. Freidlin, A. P. Tomilov, V. D. Bezugbyi, „Progress in Electrochemistry of Oganic Compounds", Nauka, Moscow, 1973.

[24] G. A. Tarkhanov, L. I. Solovyova, E. P. Kovsman, G. N. Freidlin, *Elektrohimia*, 7, 288 (1971).

[25] U. S. Patent 2680713 (1954).

[26] R. Lindsey, M. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 2073 (1959).

[27] M. Ya. Fioshin, *Neftekhimya*, 2, 557 (1962).

[28] A. G. Kornienko, L. A. Mirkind, M. Ya. Fioshin, *Elekrohimia*, 5, 1003 (1969); 6, 1592 (1970).

Radicalii formați prin reacția Kolbe și reacția Brown—Walker pot fi legați cu ciclohexadiena, piridina, trinitrotoluenul, stirenul. Recent, Vasiliev, Bagotzky și colaboratorii [29] au arătat că acești radicali pot fi cuplați la etilenă, acetilenă sau fluorolefine (trifluoretilenă sau trifluorpropilenă) cu producerea de produși corespunzători.

4.4.3. *Reacții de cuplare catodică sau de hidrodimerizare.* Au loc ușor mai ales la olefine, în care dubla legătură este conjugată cu o grupare activă. De exemplu, acrilonitrilul în soluții diluate este redus la propionitril. Cînd reacția este efectuată în soluții concentrate care inhibă prin apă reacția de formare a propionitrilului, se formează adiponitrilul cu randament foarte bun, conform următorului mecanism [30] :

$$CH_2{=}CH{-}CN \xrightarrow{+e/H_2O} \cdot CH_2CH_2CN \xrightarrow{+e} {}^-CH_2{-}CH_2{-}CN \xrightarrow{H^+} CH_3{-}CH_2{-}CN$$

$$\downarrow +\text{ Acrilonitril}$$

$$NC{-}{}^-CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CN$$

$$\downarrow +H^+$$

$$NC{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CN \qquad \text{(X.4,28)}$$

Această reacție stă la baza unui interesant proces tehnologic dezvoltat de Baizer pentru producerea adiponitrilului cu un randament de peste 90 %. Cu toate că procesul este secret, se cunosc cîteva aspecte privind sinteza din datele de literatură. Soluția apoasă care alimentează celula conține acrilonitril și o sare hidrotropică Mc Kee ca electrolit suport. Această sare mărește solubilitatea acrilonitrilului și conductibilitatea soluției. Printre sărurile potrivite din acest punct de vedere sînt aminele alifatice saturate sau heterociclice sau sărurile cuaternare de amoniu cu 6—12 atomi de carbon (*p*-toluensulfonat de tetraetilamoniu). Procesul continuu constă din trei faze : a) amestecul acrilonitrilului cu sarea McKee pentru a se ajunge la o concentrație de 20—50 %; b) electroliza soluției de acrilonitril-sare în celule prevăzute cu anod de platină și catod de mercur sau plumb, pînă ce conținutul de acrilonitril scade sub 10 %; c) extracția adiponitrilului din soluție cu un solvent potrivit, cum ar fi de exemplu clorura de metilen, într-un sistem de extracție lichid-lichid. Sarea McKee este recirculată în celulă cu acrilonitril proaspăt.

pH-ul electrolitului este menținut între 7,5 și 9,5 pentru a se preveni reacții laterale, mai ales adiția apei la dubla legătură a acrilonitrilului. În soluții mai alcaline se formează un produs nedorit : bis-(2-cianoetil) eterul.

Voltajul la care se hidrodimerizează monomerul influențează alegerea sării folosite în baie. Ionii pozitivi nu trebuie să se descarce la același potențial la care are loc hidrodimerizarea iar anionii nu trebuie să se descarce la anod.

Pentru formarea adiponitrilului, o soluție apoasă de cel puțin 30 % *p*-toluensulfonat de tetraetilamoniu îndeplinește aceste condiții. Adiponitrilul se folosește direct la sinteza nylonului.

---

[29] Yu. B. Vasiliev, V. S. Bagotzky, E. P. Kovsman, V. A. Grinberg, L. S. Konevsky, V. R. Polishcheyuk, *Electrochim. Acta*, 27, 919 (1982).

[30] M. M. Baizer, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 215 (1964).

Reacțiile de hidrodimerizare au fost investigate extensiv de către Baizer și colaboratorii[10] în scopul de a evalua posibilitățile de dimerizare a diferitelor grupări în afara celei cianice. Între acestea menționăm grupările carboetoxi, dietil-acetamido, piridil, dietoxifosfonat, acetil, fluoroiliden care, de asemenea, permit formarea cu randament apreciabil a hidrodimerului. De asemenea s-a arătat că sînt posibile cuplări reductive mixte. Acest tip de reacție, care are loc în prezența a două olefine diferite, este de așteptat să producă un amestec de trei produși dacă ambii compuși sînt reduși la potențialul de electroliză.

Dacă există o diferență de cel puțin 0,2 V între potențialul lor de reacție și dacă prin controlul potențialului se exclude reacția mai catodică, atunci produsul va conține numai hidrodimerul compusului cel mai ușor reductibil, precum și produsul de amestec.

4.5. *Compuși organometalici.* Se disting după modul de obținere, trei tipuri principale de compuși organometalici, așa cum se va arăta în continuare.

4.5.1. *Sinteza unor produși organometalici.* Este un proces electrochimic la care participă și electrodul, consumîndu-se în mod asemănător cu procesele de dizolvare anodică. În felul acesta se comportă plumbul, mercurul, cadmiul sau staniul, care pot participa fie la reacții anodice, fie la reacții catodice. Un exemplu privind modul de formare a unui compus organometalic este dat mai jos.

Se pornește de la un reactiv Grignard care formează prin ionizare anioni alchilici. Acești anioni se pot descărca la anozi de plumb astfel:

$$RMgCl \rightleftharpoons MgCl^+ + R^- \qquad (X.4,29)$$

$$4R^- + Pb \xrightarrow{-4e} R_4Pb \qquad (X.4,30)$$

La catod are loc reacția de regenerare a compusului Grignard:

$$4MgCl^+ + 4e \rightarrow 2Mg + 2MgCl_2 \qquad (X.4,31)$$

$$Mg + RCl \rightarrow RMgCl \qquad (X.4,32)$$

Acest mecanism stă la baza unui proces tehnologic pentru producerea tetraetilplumbului de către firma Nalco[31].

O cale diferită este folosită la sinteza electrochimică a complecșilor organometalici ai metalelor de tranziție[32]. Astfel, acetilacetonații metalelor de tranziție $M(acac)_n$ (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) pot fi reduși pe catozi inerți de grafit sau de oțel inoxidabil la metal-carbonilii corespunzători, sub o presiune a CO cuprinsă între 50 și 200 atm. Anodul este de aluminiu, iar mediul de reacție DMF/Bu_4NBr. Mecanismul acestei reacții de carboxilare este:

la anod: $$Al \rightarrow Al^{+++} + 3e \qquad (X.4,33)$$

la catod: $$M_n^+ + xCO \begin{cases} + ne \rightarrow M(CO)_x \\ + (n+1)\,e \rightarrow M(CO)_x^- \end{cases} \qquad (X.4,34)$$

[31] D. G. Braithwaite, I. S. D'Amico, P. L. Gross, W. Hanzel (Nalco), U. S. Patent 3287429 (1962); *Chem. Abstr.*, 66 (1967).

[32] D. De Montauzon, R. Poilblanc, P. Lemaine, M. Gross, *Electrochim. Acta*, 23, 1247 (1978).

Randamentul variază între 2 și 65 % depinzînd de presiunea oxidului de carbon utilizat, de natura solventului și de natura electrolitului pentru conductibilitate.

4.5.2. *Sinteze electrochimice fără echivalent chimic.* Complecșii paramagnetici de cobalt (0) cu ligand fosfit nu au fost preparați niciodată pe cale chimică. Recent a fost descrisă sinteza electrochimică a acestor complecși[33]. Astfel, prin electroreducerea $\{Co[P(OR)_3]_5\}^+$ se obține compusul de cobalt (−1) $\{Co[P(OR)_3]_4\}^-$ care este oxidat electrochimic în specia paramagnetică $Co[P(OR)_3]_4$.

Prima sinteză a metal-olefinelor este menționată de către Manahan[34]. Percloratul de cupru (II) electrolizat în prezența 1,5-ciclooctadienei pe electrozi de cupru, conduce la formarea percloratului de bis-1,5-ciclooctadienă a cuprului (I). Cu puține modificări, această metodă a fost utilizată la sinteza complecșilor de tip metale de tranziție-olefine ciclice. Astfel, prin dizolvarea anodică a nichelului în prezența ciclooctatetraenei s-a putut prepara compusul nichel-ciclooctatetraenă, a cărui sinteză nu a putut fi realizată pe cale chimică [35]. De asemenea, au fost preparați, pornind de la metal acetilacetonați, operînd cu electrozi de aluminiu în prezența unei ofeline ciclice, complecși metal de tranziție-ofelină (tip II). În acest fel au fost sintetizați compuși cicloolefinici de cobalt, nichel, fier, crom, mangan, titan, vanadiu și zirconiu.

4.5.3. *Sinteze electrochimice „in situ" ale catalizatorilor organometalici.* Mulți dintre compușii organometalici descriși în paragrafele precedente au acțiune catalitică. Din acest motiv este normală prepararea lor electrochimică *in situ* sub formă de soluții de catalizator organometalic. Această metodă a fost utilizată pentru reacția de polimerizare a hidrocarburilor nesaturate, produșii obținuți fiind identici cu cei obținuți pe cale chimică.

Astfel, reducerea electrochimică a $NiCl_2$ sau a $NiCl_2L_2$ (L = PPh_3, PEt_3, PBu_3) în acetonitril, dimetilformamidă sau dimetoxietan, în prezența sau în lipsa sărurilor cuaternare de amoniu și a ligandului donor de electroni, permite transformarea butadienei în 4-vinilciclohexenă (40 %) și în 1,5-ciclooctadienă (60 %) [36]. Proba existenței unei specii catalitice de nichel a fost obținută izolînd produsul $Ni(Ph_2P(CH_2)_2PPh_2)_2$ ținînd seama că reducerea este condusă în prezența fosfinei chelante considerate.

Oligomerizarea butadienei a fost realizată prin electroliza unei soluții ce conține sărurile de nichel (II) și ligandul donor de electroni. Procesul este puternic influențat de natura complexului redus [37]. În prezența sărurilor de cobalt se obțin numai oligomeri liniari și oligomerizarea este independentă de natura complexului redus. Prezența liganzilor fosfină sau fosfit împiedică dimerizarea butadienei.

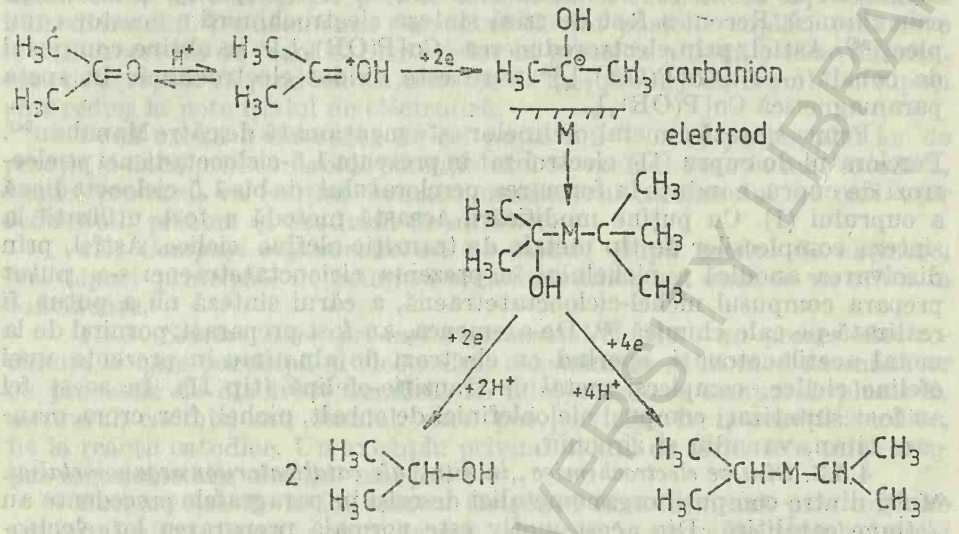
Reducerea electrochimică pe electrozi de platină în soluții ce conțin clorură de nichel și butadienă în mediu de etanol sau dimetoxietan în prezența electrolitului Bu_4NClO_4 permite tetramerizarea butadienă în n-hexadecatetraenă [38].

Menționăm că reducerea catodică a unui compus organic sau oxidarea unui complex organometalic conduce la obținerea unui radical sau

---

[33] G. Schiavon, S. Zecchin, G. Zotti, G. Pilloni, *Inorg. Chim. Acta*, **20**, L 1 (1976).
[34] S. Manahan, *Inorg. Chem.*, **5**, 2063 (1966).
[35] H. Lemkshe, W. Leuchte, W. Eisenbach, *Liebigs. Ann. Chem.*, 692 (1973).
[36] N. B. Hughes, *J. org. Chem.*, **36**, 4073 (1971).
[37] T. Ohta, K. Ebina, N. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 1321 (1971).
[38] N. Yamazaki, S. Murai, *I.C.S. Chem. Comm.*, 147 (1968).

a unui carbanion care reacționează cu electrodul metalic (catodul pentru radicalul organic sau anodul pentru carbanion). Acest fapt poate fi ilustrat prin mecanismul reacției de reducere a acetonei în mediu de acid sulfuric, care conduce la formarea alcoolului izopropilic sau a compușilor organometalici mai stabili [39] :



(X.4,35)

Inst. Politehnic Iași
BIBLIOTECA
Catedra Chimie

[39] G. A. Tedoradze, *J. organometal. Chem.*, 38, 1 (1975).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I. G. MURGULESCU, O. M. RADOVICI

Introducere în chimia fizică. vol. IV. Electrochimia
Introduction into physical chemistry. vol. IV. Electrochemistry

BUCUREȘTI, EDITURA ACADEMIEI R. S. ROMÂNIA, 1986, 416.

Abstract

This last work of the collection Introduction into Physical Chemistry reviews the principal developments in electrochemistry. It is divided into three main parts. The first part discusses the fundamental principles of electrochemical thermodynamics including thermodynamics of electrolyte solutions — ionic dissociation, solution and solvation — galvanic cell, electrode potentials and membrane potentials, with emphasis on some practical applications as electrochemical sources of energy and ion selective membrane electrodes. The last problem discussed in this part is the structure and properties of the electrical double layer. Part 2 provides a systematic survey of electrochemical kinetics with special emphasison the transport phenomena in electrolytes (viscosity, diffusion and electrical conductivity in electrolyte solution, fused salts and solide electrolytes), and electrode kinetics including different kinds of overvoltages, kinetic parameters of electrochemical reactions, adsorption and electrode kinetics and electrocatalysis.

The last part of the book deals with some special practical electrochemical processes as: gas evolution reaction (hydrogen, oxygen and halogens); electrodeposition and electrodissolution of metals; electrochemical corrosion and passivity of metals; electroorganic synthesis.

The book presents interest for students and specialists in chemistry, chemical engineering, metallurgy, biology.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

И. Дж. МУРГУЛЕСКУ, О. М. РАДОВИЧ,

Introducere în chimia fizică. Vol. IV. Electrochimia
(Введение в физическую химию. Том IV. Электрохимия)

Издательство Академии СРР, Бухарест, 1986, 416 стр.

Резюме

В настоящей книге рассматриваются современным образом основные области электрохимии с широкими применениями в химии металлургии, машиностроении и др.

Книга состоит из трех частей:

В первой части обсуждены основные принципы электрохимической термодинамики. В этой части включены разделы, касающиеся вопросов диссоциации, растворимости, сольватации электролитов, гальванических элементов и электронных потенциалов с особой ссылкой на современные электрохимические источники электроэнергии, сравнительные электроды, мембранные потенциалы и мембранные электроды, ионообменники с применениями в аналитической химии и биологии. В последней главе этого раздела излагаются вопросы строения и свойства двойного электрического слоя металлов и полупроводников, вопросы специфической адсорбции и адсорбции органических молекул, вопросы электрокинетических явлений (электроосмоз и электрофорез).

Во второй части излагаются вопросы электрохимической кинетики, как: а) явления переноса в электролитах, где включены вязкость, диффузия и электропроводимость. Наряду с другими вопросами в этом разделе подчеркнуты некоторые точки зрения, касающиеся электропроводимости твердых электролитов, употребляемых в современной электрохимии; б) кинетика электродных процессов, главная часть современной электрохимии, рассматривает явления перенапряжения электродов, новейшие методы исследования перенапряжения, определение кинетических параметров и механизмов электрохимических реакций, включая адсорбционные и промежуточные реакции.

Третья часть освещает особенно значительные, с точки зрения практики, электрохимические реакции. Приведенные реакции представляют особый интерес для энергетики, коррозии металлов и для хлоросодовой индустрии: реакция выделения H_2, O_2, Cl_2, реакция выделения водорода, кислорода и галогенов; реакция электроосаждения металлов в прямой связи с гальванотехникой и электрообразованием; анодные растворения металлов, реакции коррозии и пассивность металлов с широкими применениями как защита против коррозии металлов и в электрохимических обработках металлов и сплавов, электроорганические реакции, играющие значительную роль в синтезе органических продуктов и широко применяемые в практике.

Книга рассчитана на студентов, а также на исследователей, инженеров и других специалистов, работающих в области химии, металлургии, биологии и науки материалов.

Biblioteca Inst. Politehnic

SOCIOLOGISCH INSTITUUT RIJKSUNIVERSITEIT GRONINGEN

Lei 46